

Термодинамика и механизмы образования супрамолекул и супрамолекулярных ансамблей s-, p-, d- и f-элементов: проблемы и перспективы

А.Ю.Цивадзе, Г.В.Ионова, В.К.Михалко, Ю.Н.Кострубов

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина Российской академии наук
119991, Москва, Ленинский просп., 31, факс (495) 952–5308*

Рассмотрены экспериментальные результаты, касающиеся механизма и термодинамики процесса образования трех классов супрамолекулярных систем: полимеров, дискретных циклических наноструктур и макроциклических комплексов (с краун-эфирами, криптандами и др.). Проанализированы термодинамические факторы, определяющие стабильность супрамолекулярных ансамблей, в том числе энергия связи между «строительными блоками». Сопоставлены энергетические вклады взаимодействий металл–лиганд, металл–металл и водородных связей в термодинамику и механизм процесса самоассоциации. Рассмотрены принципы организации новых полиядерных ансамблей s-, p-, d- и f-элементов.

Библиография — 165 ссылок.

Оглавление

I. Введение	237
II. Молекулярное распознавание в биологии и координационной химии	239
III. Переходные d- и f-элементы как структурные компоненты в полимерах	239
IV. Комплексы d- и f-элементов как структурные блоки в макроциклах	242
V. Термодинамические свойства макроциклических комплексов в растворе	252
VI. Заключение	256

I. Введение

Супрамолекулярная химия (СМХ) изучает образование новых химических структур путем самоорганизации молекул

А.Ю.Цивадзе. Академик, директор ИФХЭ РАН.

Телефон: (495)952–0462, e-mail: tsiv@phche.ac.ru

Область научных интересов: химия координационных соединений, супрамолекулярная химия, спектроскопия, химия макроциклических соединений, бионеорганическая химия.

Г.В.Ионова. Доктор химических наук, профессор, заведующая лабораторией квантовой химии того же института.

Телефон: (495)429–9466, e-mail: ionova@ipc.rssi.ru

Область научных интересов: квантовая химия, теоретическая неорганическая химия, химическая термодинамика, электронное строение соединений переходных металлов, лантанидов, актинидов и трансактинидов.

В.К.Михалко. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник той же лаборатории. Телефон: (495)429–9466, e-mail: mikhalko@ipc.rssi.ru

Область научных интересов: квантовая химия, теоретическая неорганическая химия, электронные спектры соединений переходных металлов, лантанидов и актинидов.

Ю.Н.Кострубов. Кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник той же лаборатории. Телефон: (495)429–9466, e-mail: kostrubov@ipc.rssi.ru

Область научных интересов: теоретическая физика твердого тела, электронное строение соединений переходных металлов, лантанидов и актинидов.

Дата поступления 2 февраля 2006 г.

и молекулярных агрегатов в супрамолекулярные ансамбли (СМА). Один из основоположников этого нового направления в науке Ж.-М.Лен предложил^{1,2} такое определение: «Над молекулярной химией, основанной на ковалентных связях, лежит область супрамолекулярной химии, которая имеет дело с межмолекулярными взаимодействиями».

Первоначально задачи СМХ формулировали (в соответствии с представлениями Лена) как изучение «нековалентного взаимодействия двух или более субъединиц»³ или «самопроизвольного взаимодействия молекул с образованием структурированных, устойчивых, нековалентно связанных агрегатов».⁴ Однако по мере накопления экспериментального материала по синтезу СМА — супрамакроциклов (СМЦ), макроциклических комплексов (МК), супрамолекулярных полимеров (СМП) — в определение СМХ стали вноситься изменения. Так, утверждалось,⁵ что, хотя нековалентные взаимодействия играют основную роль в формировании вторичных и третичных структур природных макромолекул, в линейных супрамолекулярных полимерах желательны сильные, высоконаправленные взаимодействия, чтобы создать материалы, связи в которых были бы альтернативны ковалентным связям. В настоящее время единства взглядов по этому вопросу нет. Высказывались⁶ даже сомнения по поводу возможности разграничения между химией полиядерных комплексов металлов и СМХ. Если обобщить предложенные механизмы образования СМА,^{1–8} окажется, что они включают все типы взаимодействий между структурными единицами: от слабых межмолекулярных^{1–4} до сильных координационных.^{5,7,8} Никаких новых, ранее неизвестных взаимодействий в СМХ не обнаружено.

В становлении супрамолекулярной химии как самостоятельного научного направления большую роль сыграли концепции и понятия, заимствованные из биологии. Важнейшие среди них — молекулярное распознавание и кооперативность. Образование СМА рассматривается^{1–20} как кооперативный процесс, в основе которого лежит молекулярное распознавание взаимодействующих «строительных блоков», связанное с принципом дополнительности (комплементарности).

Строительные блоки в СМХ включают азот- и серо-содержащие гетероароматические соединения, полипиридиновые лиганды, цианзамещенные ароматические лиганды, гидроксаматы, *o*-катехоламины, каликсарены и т.д.^{6–25} В последние годы появились обзоры, посвященные синтезу и свойствам краун-замещенных порфиринов и фталоцианатов,⁷ стереохимическим аспектам хиральной самоорганизации,⁶ разработке принципов организации СМЦ,^{8,9} дендримерам,^{10,11} тетрагидрофуранам,¹² ротаксанам,¹³ молекулярным «контейнерам»,¹⁴ краун-эфиром,¹⁵ фотохромизму СМА,¹⁶ молекулярным проволокам,^{17,18} спиральным полицианатам и СМП,¹⁹ супрамолекулярным агрегатам фуллеренов.²⁰ В ряде работ обсуждаются синтез новых СМА (в том числе СМЦ) и возможности их применения на практике в качестве сенсоров;²¹ нанопоры и мезопоры;²² свойства индивидуальных наночастиц и металлических нанокластеров;²³ пластические цилиндры.²⁴ Хотя в качестве строительных блоков используются комплексы *s*-, *p*- и *d*-металлов,²⁵ предпочтение отдается «мягким» (по классификации Пирсона²⁶) катионам металлов: Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Pd^{2+} , Pt^{2+} , Cd^{2+} , Pd^{4+} , Pt^{4+} , а также катионам, обладающим промежуточными свойствами: Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Ru^{2+} , Os^{2+} , Rh^{3+} и Ir^{3+} . Появляются работы в области СМХ лантанидов.^{7,27} и актинидов.²⁸ Получение полиметаллических СМА для Ln^{3+} и An^{3+} может привести к принципиально новому решению важнейшей технологической проблемы — разделению этих элементов экстракционным методом.

По классификации Пирсона²⁶ все катионы Ln и An независимо от степени окисления были отнесены к жестким кислотам. В работах^{29,30} жесткость Ln и An охарактеризована количественно в зависимости от их степени окисления. В исследованиях^{31,32} показано, что ионы An^{3+} — более мягкие кислоты, чем ионы Ln^{3+} , и должны лучше координироваться с мягкими основаниями.

Супрамолекулярные ансамбли могут содержать три и более ионов металла. Так, в растворе получен металлодендример, содержащий 64 ферроценных иона, и поликобальтоценовый дендример с 32 ионами кобальта.¹⁰ Стратегия самоорганизации позволяет синтезировать в растворе СМА с заранее запланированными свойствами.⁹ Ионы металлов в таких СМА могут проявлять новые и неожиданные окислительно-восстановительные и магнитные свойства. К числу уникальных свойств СМА относится их способность селективно включать в пустоты гостевые ионы и молекулы с образованием новых СМА по типу гость — хозяин.^{1,2,8,9}

В настоящем обзоре рассмотрены СМА, построенные из комплексов ионов *s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементов. В таких СМА координационно связанные дискретные структуры, включающие ионы металлов, объединяются в большие устойчивые ансамбли. По мере накопления экспериментального материала возникла необходимость количественного анализа энергий взаимодействия между строительными блоками, которые вносят вклад в энтальпию образования СМА. В обзоре предпринята попытка на количественном уровне сравнить разные механизмы образования СМА, а именно: за счет слабых межмолекулярных взаимодействий,^{1–4,18} за счет сильных координационных и ионных

взаимодействий^{5–19} и за счет смешанных взаимодействий.^{1,2,6,18,22}

Сопоставление энергетических свойств металлсодержащих строительных блоков и структурных фрагментов, связывающих их в СМА, — важный этап в изучении термодинамики образования СМА. В СМЦ взаимодействие металл — металл даже на больших расстояниях, как и взаимодействие через мостиковые лиганды, может играть существенную роль в формировании устойчивого СМА. Все оценки энергий связи $D_0(\text{AB})$ проводились в рамках структурно-термодинамической модели (СТМ).^{32–34} Базисные уравнения включают следующие параметры: радиус максимальной электронной плотности R_0 , который находится из решения уравнения Шредингера с учетом релятивистских поправок для свободных атомов в основном состоянии; экспериментальное значение $R_e(\text{AB})$ — равновесного межъядерного расстояния для связи *A*–*B* в рассматриваемом соединении; R_e^{di} — экспериментальное значение межъядерного расстояния в двухатомной молекуле $\text{AB}(\text{g})$; $\chi(\text{A})$ и $\chi(\text{B})$ — химические потенциалы атомов *A* и *B* соответственно; $\chi(\text{AB})$ — относительный химический потенциал, который близок к электроотрицательности по Полингу; $\chi^{\text{di}}(\text{AB})$ относится к двухатомной молекуле $\text{AB}(\text{g})$.

$$\ln(D_0(\text{AB})) = \chi(\text{AB}) + \gamma(\text{AB}) = \lambda(\text{AB});$$

$$D_0(\text{AB}) = k e^{\lambda(\text{AB})}, k \approx 1 \text{ эВ};$$

$$\chi(\text{AB}) = \chi(\text{A}) + \chi(\text{B}) = \chi^{\text{di}}(\text{AB}) e^{\gamma};$$

$$\gamma = (R_e - R_e^{\text{di}})(R_e + R_e^{\text{di}})^{-1};$$

$$\gamma(\text{AB}) = \gamma(\text{A}) + \gamma(\text{B});$$

$$\gamma(\text{A}) = [R_0(\text{A})][R_e(\text{AB})]^{-1} - [R_e(\text{AB})][R_0(\text{A})]^{-1}.$$

В работах^{30,32,33,35–38} СТМ использовалась для расчета термодинамических свойств соединений *d*- и *f*-элементов с разными лигандами (H_2O , NO_3^- , различными *O*-, *S*- и *N*-донорными лигандами, *F*, *Cl*, *Br*). Энергии связей $D_0(\text{AB})$ определяют термодинамические свойства соединений, в частности стандартные энтальпии их образования в растворе $\Delta H_f^\circ(\text{aq})$, кристаллическом $\Delta H_f^\circ(\text{s})$ и газообразном состояниях $\Delta H_f^\circ(\text{g})$. Если ΔH_f° не измерены, их можно рассчитать по известным значениям $D_0(\text{AB})$, а если ΔH_f° измерены, можно оценить точность расчета $D_0(\text{AB})$, решая обратную задачу.

Для соединений *d*-элементов были рассчитаны^{35,36} $\Delta H_f^\circ(\text{ML}_4, \text{g})$ и $\Delta H_f^\circ(\text{ML}_4, \text{s})$, *L* = *Cl*, *Br*; $\Delta H_f^\circ(\text{MCl}_6^{2-}, \text{g})$, $\Delta H_f^\circ(\text{MCl}_6^{2-}, \text{aq})$, а также $\Delta H_f^\circ(\text{A}_2\text{MCl}_6, \text{s})$, где *M* — 4*d*-, 5*d*-, 6*d*- и 5*f*-элементы (*Zr*, *Hf*, *Th*, *Rf*; *Nb*, *Ta*, *Pa*, *Db*; *Mo*, *W*, *U*, *Sg*; *Tc*, *Re*, *Np*, *Bh*; *Ru*, *Os*, *Pu*, *Hs*; *Rh*, *Ir*, *Am*, *Mt*; *Pd*, *Pt*, *Cm*, ¹¹⁰*Ta*; *Ta* — трансактиниды). Величины ΔH_f° для многих соединений 3*d*-, 4*d*-, 5*d*- и 5*f*-элементов измерены. Расчеты^{30,32,33,35–38} ΔH_f° и $D_0(\text{AB})$ воспроизводят экспериментальные значения с точностью $\pm 15 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, что явилось стимулом использовать СТМ для предсказания свойств трансактинидов ($D_0(\text{TAn} - \text{Hal})$ и $\Delta H_f^\circ(\text{TAnHal}_4)$)^{35,36} и свойств СМА. Структурно-термодинамическая модель использовалась также для оценки термодинамических параметров процессов экстракции ионов Ln^{3+} и An^{3+} амидами,³² кислотами R_2PSSH и *O*-содержащими соэстрагентами, такими как фосфаты, амиды, фосфиноксиды.^{30,37}

В супрамолекулярной химии в качестве строительных блоков широко используются полипиридиновые лиганды, например 2,2':6',2''-терпиридин. Данные по термодинамическим свойствам комплексов *f*-элементов с лигандами этого класса немногочисленны.²⁷ В работе³⁸ были рассчитаны константы устойчивости $K(\text{LnL}^{3+})$ для 70 комплексов с такими лигандами, для 15 комплексов они были измерены.

Точность расчетов составила $\pm 10\%$ от экспериментальных величин $\lg K(\text{LnL}^{3+})$.

II. Молекулярное распознавание в биологии и координационной химии

Прогресс в развитии нанохимии и нанотехнологии был достигнут в значительной степени благодаря применению биологических концепций.^{8, 39–42} Идея создания машин на молекулярном уровне также пришла в химию из биологии: известны многочисленные биологические «машин», например клеточные протонные насосы, трансмембранные ионные каналы и др.⁴² Классический пример молекулярного распознавания в биологии — комплементарное связывание нуклеотидов в двойную спираль ДНК.^{1, 43} Предложена^{2, 44} классификация различных видов молекулярного распознавания. В образовании сложных биологических структур на клеточном уровне важнейшую роль играют слабые специфические взаимодействия между рецептором и субстратом, причем особое значение имеют водородные связи.^{43, 45}

В СМХ обычно рассматривают два предельных механизма образования СМА: посредством нековалентных^{1, 2, 45} и ковалентных взаимодействий.⁴² Однако такое разделение в общем весьма условно.^{5, 6} Образование СМА за счет водородных связей обсуждается в работах^{18, 41, 43, 45}. В качестве сильных взаимодействий могут выступать также координационные связи.

Координационный механизм образования СМА, или, как его еще называют, самоорганизация, направляемая металлом (metal-directed self-assembly),^{8, 9, 42} является альтернативой механизму (его иногда называют биологическим механизмом), основанному на слабых межмолекулярных взаимодействиях. К наиболее важным особенностям координационного механизма относятся^{8, 39, 42} направленность связей металл–лиганд; разнообразие СМА, обусловленное многообразием строительных блоков (полидентатных лигандов и различных металлов), сочетанием сильных и слабых связей,²² возможностью управлять механизмом реакции, т.е. проводить ее в условиях термодинамического или кинетического контроля.^{8, 9, 39}

Принцип молекулярного распознавания в координационном механизме основывается на стереохимической модели, развитой в работах^{8, 9, 39}. Следует отметить, что при образовании СМА по этому механизму понижение свободной энергии происходит в результате возникновения слабых координационных связей напрямую между атомами металла ($M \cdots M$) или через мостиковые лиганды ($M \cdots L \cdots M$).¹⁵ Свойства катионов (электронная конфигурация и размер, определяющие геометрию полиэдров ближайшего окружения), мягкость или жесткость катионов и лигандов, эффект хелатирования — все эти факторы должны учитываться в координационном механизме образования СМА. Широкое применение в СМХ находят хелатирующие полипиридиновые лиганды.^{1, 2, 6, 8, 9, 14, 18, 39, 42} Было показано,⁴⁶ что при образовании комплексов ML_n^{3+} , где $M = \text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \dots, \text{Lu}$) и An^{3+} ($\text{An} = \text{Pu}, \text{Am}, \text{Cm}$), с такими лигандами в зависимости от катиона и числа лигандов n ($n = 1-3$) эффект хелатирования может стабилизировать комплексы как в результате увеличения энтропии, так и за счет уменьшения энтальпии. В то же время влияние эффекта хелатирования на термодинамику процесса самоорганизации молекул в СМА пока не рассматривалось.

III. Переходные d- и f-элементы как структурные компоненты в полимерах

Самоорганизация, приводящая к образованию супрамолекулярных систем, — это новое направление в науке о полиме-

рах.⁵ Эта область находится на стыке органической, биоорганической и неорганической химии. Полимеры нового поколения синтезируют на основе запланированного (т.е. заложенного в методологию синтеза)⁴⁷ сочетания внутри-молекулярных и/или межмолекулярных взаимодействий.⁶ Одним из крупных достижений в данной области является синтез полимеров с одномерной структурой. Известно, что поиск и целенаправленный синтез квазиодномерных систем представляет собой одну из важных задач физики и химии твердого тела. В этом разделе рассмотрены свойства полимеров нового поколения.

1. Самоорганизация при образовании неорганических полимеров: влияние электронной структуры металлов и лигандов

В последние годы для создания молекулярных ансамблей активно используются двухъядерные комплексы металлов. Так, сообщалось⁴⁷ о синтезе одномерных тетракарбоксилатных СМП, в которых блоки, включающие Rh_2^{4+} или Re_2^{6+} , объединяются водородными связями. Многие подобные полимеры, в которых двухъядерные блоки связаны мостиковыми лигандами, были исследованы ранее. Структура первого неорганического формиатного полимера $\text{Rh}_2(\text{HCOO})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1**), в котором ионы Rh^{2+} связаны мостиковыми атомами кислорода $\text{Rh}^{2+} \cdots \text{O} \cdots \text{Rh}^{2+}$, была описана в обзоре⁴⁸; цитируемые в нем работы положили начало изучению СМП на основе двухъядерных катионов d-элементов. Хотя первыми были синтезированы димерные тетракарбоксилаты Cr, Rh, Cu, Mo, их структурные исследования выполнены несколько позже. Используя результаты ранних синтетических и структурных исследований^{48, 49} и более поздних работ^{47, 50–52}, мы сопоставили энергии связей в полимерах, построенных из одних и тех же двухъядерных блоков, которые соединяются либо мостиковыми лигандами,^{48, 49} либо водородными связями.^{5, 47, 50–52}

Неорганические металлосодержащие СМП могут существовать в различных конформациях: спиральных, зигзагообразных и др. Теоретическая модель, объясняющая причины и механизм образования той или иной конформации в неорганических СМП, должна учитывать электронную структуру катионов металла.

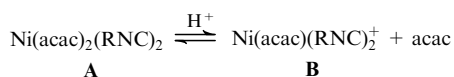
Рассмотрим в качестве примера соединения одновалентных элементов подгруппы меди: Cu^+ , Ag^+ и Au^+ . В кристаллах $\text{KCu}(\text{CN})_2$ (**2**) атомы Cu имеют координационное число (КЧ) 3. Атомы C и N, связанные с атомом Cu, лежат с ним почти в одной плоскости.⁵³ Одна CN-группа концевая, а две другие — мостиковые. В результате образуются спиральные полимерные цепи $\cdots \text{CN} \cdots \text{Cu} \cdots \text{CN} \cdots$. В кристалле $\text{KCu}_2(\text{CN})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ полимерные слои $[\text{Cu}_2(\text{CN})_3]_n^-$ построены из спиральных цепочек $(\text{CuCN})_n$ (как в соединении **2**) и зигзагообразных цепочек $(\text{CuCN})_n$; атомы Cu в полимерных цепочках с разными конформациями связаны через третью цианогруппу. Важно подчеркнуть, что анионы в соединениях $\text{KAg}(\text{CN})_2$ (**3**) и $\text{KAu}(\text{CN})_2$ (**4**) являются дискретными и не образуют полимерных структур.⁵³ Линейная координация атома Ag и КЧ 2 найдены также в AgSCN и AgCN , которые в твердом состоянии являются полимерами зигзагообразного типа.

Треугольная координация атома металла, как в соединении **2**, возникает в случае гибридизации ds^2 , dp^2 или sp^2 . Атомы Cu, Ag, Au имеют одинаковую электронную конфигурацию $nd^{10}(n+1)s^1$, $n = 3-5$, однако образование электронной конфигурации $nd^9(n+1)s^2$, соответствующей указанным типам гибридизации, требует разных затрат энергии $\Delta E(ds)$. Значение $\Delta E(ds)$ аномально высокое у атома Ag и минимальное у атома Cu.⁵⁴

Элемент	Cu	Ag	Au
$\Delta E(ds)$, кДж·моль ⁻¹	34.4	91.8	40.2

В результате из трех одинаковых по составу соединений КМ(CN)₂ соединение **2** имеет полимерную структуру (КЧ атома Cu 3), а соединения **3** и **4** — дискретную структуру (КЧ атомов Ag и Au 2). Таким образом, электронная структура определяет КЧ. Отметим, что для таких неорганических полимеров не слабые, а сильные (ионные и ковалентные) взаимодействия определяют механизм их образования. Так, термическая стабильность и низкая растворимость ацетиленидного полимера Cu₂C₂·H₂O объясняются образованием прочных π-связей.⁵³ Переходы между разными конформациями неорганических полимеров, как правило, требуют больших затрат энергии.

В заключение этого раздела рассмотрим интересный пример, когда комплекс металла служит катализатором процесса полимеризации алифатических и ароматических изоцианидов.¹⁹



Комплекс **A** имеет *транс*-конфигурацию, а чтобы началась полимеризация, комплекс должен иметь две свободные *цис*-позиции. Комплекс **B**, образующийся под действием кислоты, служит эффективным катализатором полимеризации. Движущей силой реакции является превращение формально двухвалентного атома углерода в мономере в четырехвалентный в полимере. Реакция легко протекает при комнатной температуре, теплота процесса равна 81.4 кДж·моль⁻¹. Не исключено, что теплота процесса полимеризации связана с энергией возбуждения электронов при переходе атомов углерода в четырехвалентное состояние.

Рассмотренные примеры показывают важность электронных эффектов в термодинамике образования полимеров с участием металлов и неметаллов.

2. Координационный механизм образования неорганических карбоксилатных полимеров, содержащих димеры M₂⁴⁺ d-элементов

Долгое время в физике и химии твердого тела квазиодномерные системы представляли лишь теоретический интерес как гипотетические модели, и с них начиналось решение многих задач. Однако в последующие годы химико-синтетичи создали то, что в первом приближении можно считать одномерным твердым телом.⁵⁵ Среди таких систем важное место занимают карбоксилаты двухвалентных 3d-элементов. Например, соединение Cu(PhCOO)₂·3H₂O является одномерным ферромагнетиком и описывается моделью Гейзенберга.⁵⁵ На основе карбоксилатных комплексов M₂⁴⁺ (M = Cr, Mo, Cu, Rh) синтезированы полимеры с квазиодномерной цепочечной структурой. Наиболее простое соединение — моногидрат тетраформиата диродия Rh₂(HCOO)₄·H₂O (**1**) состоит из комплексов двух типов:⁴⁸ Rh₂(HCOO)₄·(H₂O)₂ (**1a**) и Rh₂(HCOO)₄ (**1b**). Комплексы **1a** имеют искаженную октаэдрическую геометрию и состоят из димеров Rh²⁺—Rh²⁺, связанных четырьмя мостиковыми группами HCOO⁻, две молекулы H₂O занимают *транс*-позиции относительно связи Rh²⁺—Rh²⁺. В комплексе **1b** нет координированных молекул H₂O; их заменяют атомы O групп HCOO⁻ соседних комплексов **1a**. Связи Rh²⁺—Rh²⁺ ориентированы или вдоль оси полимера, или под углом, что способствует связыванию димеров Rh₂⁴⁺ через мостиковые атомы O: Rh₂⁴⁺...O...Rh₂⁴⁺. В соединении **1** имеется одна свободная координационная позиция. В полимере обра-

зуется слабое кооперативное зарядовое упорядочение вдоль цепочки (Rh₂⁴⁺...Rh₂⁴⁺)_x, приводящее к стабилизации полимера. Координационно насыщенное соединение Rh₂(OAc)₄(H₂O)₂ (**5**) не образует полимера: «лишняя» молекула воды (по сравнению с соединением **1**) координационно насыщает полиэдр. Получено большое число неполимерных соединений состава M₂(RCOO)₄L₂ (M = Cr, Mo, Cu, Rh и др., L — нейтральный лиганд), в которых не происходит диспропорционирования на два комплементарных комплекса.⁴⁹

В полимере **1** расстояния⁴⁸ R(Rh—Rh) = 2.38 ± 0.02 Å, R(Rh—O(вода)) = 2.20 ± 0.06 Å, среднее расстояние R(Rh—O) = 2.03 ± 0.05 Å значительно короче, чем R(Rh—O) = 2.45 ± 0.03 Å с межфрагментным мостиковым атомом кислорода. Здесь и далее энергии связей в структурных блоках были рассчитаны²² на основе СТМ^{32,33} с использованием экспериментальных расстояний R(A—B) в цитируемых работах и данных для R_{ср}^{di} из справочника⁵⁶: D₀(Rh²⁺—Rh²⁺) = 233.5, D₀(Rh²⁺—O) = 246.9, D₀(Rh²⁺—OH₂) = 178.8 кДж·моль⁻¹, а энергии мостиковых связей Rh²⁺—O, объединяющих эти блоки в полимер, D₀(Rh²⁺—O) = 111.2 кДж·моль⁻¹.

Движущей силой механизма полимеризации является реакция диспропорционирования 2·**1** → **1a** + **1b**, приводящая к чередованию комплементарных комплексов **1a** и **1b**. Из значений энергий связи следует, что комплексы **1a** и **1b** построены за счет сильных координационных связей, а между собой соединены более слабыми мостиковыми связями.

3. Механизм образования супрамолекулярных полимеров, содержащих димеры M₂⁴⁺ d-элементов, с участием водородных связей

В последние годы в области синтеза СМП стало развиваться направление, основанное на сочетании сильных валентных связей со слабыми межмолекулярными взаимодействиями (π—π-взаимодействия, водородные связи и т.д.). Чтобы связать металлосодержащие блоки в СМП посредством водородных связей, чаще всего применяют пиридинкарбоновые кислоты и их амиды.^{57,58} Одновременно стала развиваться другая стратегия синтеза одномерных СМП, в которой используются двухъядерные фрагменты M₂.^{51,52} Две возможные предельные ориентации M₂ относительно цепи полимера диктуют выбор мостиковых лигандов: параллельная (аксиальные мостики) и перпендикулярная (экваториальные мостики). Комплексы, содержащие димеры Rh₂⁴⁺ или Re₂⁶⁺, использовали для синтеза одномерных СМП:⁴⁷ Rh₂(OAc)₄(INA)₂·2 Me₂CO (**6**); Rh₂(OAc)₄(NIA)₂·2 Me₂CO (**7**); *cis*-Re₂(OAc)₂Cl₄(INA)₂; *cis*-Re₂(OAc)₂Cl₄(NIA)₂·2 (NIA), где INA — изоникотинамид, а NIA — никотинамид. Идея состоит в замене в комплексе **5**, не подвергающемся самоорганизации из-за координационной насыщенности, двух молекул воды на лиганды NIA или INA, которые, как и все амиды, образуют водородные связи. Амиды пиридинкарбоновых кислот используются как доноры в аксиальных положениях, а водородные связи образуются за счет комплементарности амидных групп. Конформация СМП зависит от геометрии связующих блоков (NIA и INA). В результате в соединении **6** образуются линейные полимерные цепи, а в комплексе **7** — зигзагообразные.

Можно предположить, что устойчивость диродиевого СМП связана с наличием стабильного диамагнитного структурного блока Rh²⁺—Rh²⁺. В этом случае можно ожидать, что R(Rh—Rh) в СМП **6**, **7** и в соединении **5** должны различаться. Хотя эти различия малы: R(Rh—Rh) = 2.4034(16) (для **6**), 2.3972(12) (для **7**), 2.3855(5) (для **5**), 2.38(2) Å (для **1**),^{47–49} тем не менее наблюдается вторичный эффект — связи Rh²⁺—Rh²⁺ в комплексах **6**, **7** незначительно

ослабляются по сравнению со связями в неполимерном соединении **5**, а в комплексе **1** незначительно усиливаются по сравнению с ними. Расчеты $D_0(\text{Rh}-\text{Rh})$ были выполнены нами на основе СТМ (точность ± 2 кДж·моль⁻¹): $D_0(\text{Rh}-\text{Rh}) = 224$ (для **6**) ≤ 226 (для **7**) < 231 (для **5**) ≤ 234 кДж·моль⁻¹ (для **1**).

Средние расстояния $R(\text{Rh}-\text{O})$ до атомов кислорода карбоксильных групп в трех СМП близки:^{47,48} $R(\text{Rh}-\text{O}) = 2.03(5)$ (**1**); $2.036(6)$ (**6**) и $2.037(4)$ Å (**7**). Основное различие между СМП **1** и **6, 7** заключается в энергетических свойствах связывающих звеньев: мостиковых связей $\text{Rh}_2^{4+} \cdots \text{O} \cdots \text{Rh}_2^{4+}$ в комплексе **1** и водородных связей в комплексах **6** и **7**. Энергия взаимодействия между блоками за счет образования водородных связей существенно меньше энергий мостиковых связей, что обеспечивает более высокую прочность полимеров типа **1**.

Разница в энергетических свойствах линейных и зигзагообразных полимеров **6** и **7** обусловлена разницей в расстояниях $R(\text{Rh}-\text{N})$ с пиридиновыми атомами N: $R(\text{Rh}-\text{N}) = 2.205(7)$ (INA) и $2.224(5)$ Å (NIA). Рассчитанные значения $D_0(\text{Rh}-\text{N}(\text{INA})) = 240$ и $D_0(\text{Rh}-\text{N}(\text{NIA})) = 232$ кДж·моль⁻¹ отличаются на 8 кДж·моль⁻¹. Более прочная связь $\text{Rh}-\text{N}$ в СМП **6** приводит к ослаблению водородных связей: $R(\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}) = 2.922$ Å по сравнению с $R(\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}) = 2.865$ Å в СМП **7**.

Термодинамические и структурные свойства соединений с водородными связями изучались во многих работах.^{5, 18, 41, 43, 59–64} Первые оценки энергий таких связей были сделаны для пептидной структуры.⁶¹ Затем энергии водородных связей $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$, $\text{O}-\text{H} \cdots \text{N}$, $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$, $\text{N}-\text{H} \cdots \text{N}$, $\text{O}-\text{H} \cdots \text{Cl}$, $\text{N}-\text{H} \cdots \text{F}$, $\text{N}-\text{H} \cdots \text{Cl}$, $\text{F}-\text{H} \cdots \text{F}$ и др. определяли из данных по термодинамическим свойствам соответствующих веществ, из спектроскопических данных,^{63–65} рассчитывали в рамках СТМ.⁶⁶ В обзоре⁴¹ проведено сравнение справочных значений энергий водородных связей с энергиями обычных одинарных связей. Энергии связей $\text{S}-\text{S}$, $\text{C}-\text{P}$, $\text{C}-\text{N}$, $\text{C}-\text{Cl}$, $\text{C}-\text{C}$, $\text{N}-\text{H}$, $\text{C}-\text{H}$, $\text{H}-\text{H}$, $\text{O}-\text{H}$ меняются в интервале 260–460 кДж·моль⁻¹, а энергии водородных связей — в интервале 10–65 кДж·моль⁻¹, но если в образовании последней участвует ион (например, $\text{HCOOH} \cdots \text{F}^-$), то интервал расширяется до 40–190 кДж·моль⁻¹.

Из приведенных в работах^{18, 41, 60, 63, 64, 66} данных следует, что зависимость энергии водородной связи $D(\text{AH} \cdots \text{B})$ ($\text{A} = \text{N}$; $\text{B} = \text{O}$, Cl ; $\text{A} = \text{B} = \text{O}$ и др.) от расстояния $R(\text{A} \cdots \text{B})$ описывается уравнением

$$D(\text{AH} \cdots \text{B}) = \alpha \exp(-\beta R(\text{A} \cdots \text{B})),$$

где α и β — эмпирические константы.

Это позволяет по измеренным величинам $R(\text{A} \cdots \text{B})$ оценивать $D(\text{AH} \cdots \text{B})$ с точностью $\pm 3\%$ от значений, определяемых из спектроскопических и термодинамических характеристик соответствующих веществ.^{63–65} Энергии водородных связей рассчитывались на основе СТМ.⁶⁶

Рассчитанные энергии водородных связей в СМП **6** и **7** равны 6.5 и 7.6 кДж·моль⁻¹ соответственно. Поскольку каждый комплекс связан с двумя соседними комплексами четырьмя водородными связями, суммарная разница в их энергии для двух конформаций составит ~ 5 кДж·моль⁻¹. Водородные связи на таких больших расстояниях (2.8–2.9 Å) не могут быть сильными. Энергии мостиковых координационных связей ($D_0(\text{Rh}^{2+}-\text{O}) = 111.2$ кДж·моль⁻¹) в неорганическом полимере **1** существенно больше, чем энергии водородных связей в СМП **6** и **7** ($4D_0(\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}) \approx 30$ кДж·моль⁻¹). Кроме водородных связей, в структурах комплексов **6** и **7** следует учитывать и другие невалентные взаимодействия, но они присутствуют и в СМП **1**.

Расстояния $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$ и энергии водородных связей в полимерах **6** и **7** лежат в области значений, характерных для биологических систем. Так, для пептидов⁶³ расстояние $R(\text{NH} \cdots \text{O})$ находится в интервале от 2.80 до 3.16 Å. Однако чаще всего встречается значение 2.90 Å, равное сумме вандер-ваальсовых радиусов атомов кислорода и азота $R^{\text{VW}}(\text{NO})$. В то же время в линейном СМП **6** $R(\text{N} \cdots \text{O}) = 2.922$ Å $> R^{\text{VW}}(\text{NO})$, а в зигзагообразном СМП **7** $R(\text{N} \cdots \text{O}) = 2.865$ Å $< R^{\text{VW}}(\text{NO})$.

Выше отмечалось, что наличие аксиальных лигандов по отношению к связям $\text{Rh}-\text{Rh}$ препятствует образованию СМП, поскольку такие комплексы координационно насыщены. Это справедливо и для соединений других металлов. Так, все несольватированные соединения $\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{CR})_4$ в кристаллическом состоянии образуют полимерные цепочки: $R(\text{Cr}-\text{Cr})$ изменяется в них от 2.2 до 2.5 Å,⁴⁹ а рассчитанная нами энергия связей $D_0(\text{Cr}^{2+}-\text{Cr}^{2+})$ изменяется в интервале 154–232 кДж·моль⁻¹. Однако отсутствие аксиальных лигандов — необходимое, но не достаточное условие для самоорганизации в СМП. Если в комплексах образуются сверхкороткие связи $R(\text{Cr}-\text{Cr}) < 1.9$ Å, их энергия резко возрастает и комплексы теряют гибкость. Такие комплексы не имеют аксиальных лигандов и в то же время не проявляют склонности к самоорганизации.

Таким образом, из сравнения двух механизмов образования СМП из одинаковых двухъядерных блоков (посредством мостиковых кислородных лигандов или водородных связей) следует, что энергии мостиковых координационных связей в неорганическом полимере **1** больше, чем суммарная энергия всех водородных связей в СМП **6** и **7**, причем чем прочнее координационные связи в исходном «строительном блоке», тем слабее водородные связи между блоками.

4. Самоорганизация комплексов трехвалентных лантанидов и актинидов

Как уже говорилось, ионы лантанидов Ln^{3+} относят к классу жестких кислот, они образуют прочные связи с жесткими основаниями.^{26, 67} Однако в последнее время возник интерес к соединениям Ln^{3+} , в координационной сфере которых находятся и жесткие, и мягкие донорные атомы: (F, S, O),⁶⁸ (O, S, N).^{30, 36–38, 69, 70} Оказалось, что такие соединения проявляют необычные свойства, не характерные для соединений Ln^{3+} только с жесткими или только с мягкими лигандами. Такие свойства уже нашли свое применение при разделении ионов Ln^{3+} и An^{3+} в процессах экстракции.^{30, 36–38} Известно, что в серосодержащих кристаллических соединениях Sm и Eu проявляют смешанную валентность.⁶⁷ Взаимодействие металлических Sm и Eu в ТГФ с перфторированным тиолатом ртути $\text{Hg}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$ приводит соответственно к образованию димера $[(\text{THF})_2\text{Sm}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)]_2$ (**8**) и одномерного полимера $[(\text{THF})_2\text{Eu}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2]_n$ (**9**).⁶⁸ В димере **8** два тиолатных лиганда образуют циклы за счет связей $\text{Sm}-\text{S}$ и $\text{Sm}-\text{F}$, а мостиковые тиолатные лиганды атомами F не координируются. Координационная сфера дополняется двумя лигандами ТГФ. В соединении **9** (в отличие от димера **8**) мостиковые тиолаты взаимодействуют с атомами Eu через атомы F, в результате формируется СМП. Это редкий случай, когда «жесткий» атом F координируется как нейтральный донор и в сочетании с «мягким» атомом S приводит к образованию Eu^{2+} с КЧ 8 (4S + 2F + 2O).

Энергии переноса заряда с высших занятых несвязывающих молекулярных орбиталей (МО) $\Delta E(\text{L} \rightarrow \text{M}^{3+})$ ($\text{L} = \text{S}$, F) в S- и F-содержащих соединениях лантанидов и актинидов ($\text{M} = \text{La}$, Ce, Pr, ..., Lu; Ac, Th, Pa, ..., Lr), обсуждаются в работах^{30, 37}. На основе значений $\Delta E(\text{L} \rightarrow \text{M}^{3+})$ можно заключить, какие лантаниды (кроме Eu) и легкие актиниды (от Ac до Am) могли бы образовывать

СМП, подобные полимеру **9**, по тому же механизму. Известно, что значения $\Delta E(L \rightarrow M^{3+})$ коррелируют с потенциалами восстановления $E^\circ(3+/2+)$. Экспериментально установлено,^{30,37} что в ряду лантанидов наименьшие значения $\Delta E(S \rightarrow Ln^{3+})$ (в эВ) наблюдаются для Eu (2.79), Yb (3.26), Sm (3.77), а среди легких актинидов — для Am (4.22). Соответствующие значения $E^\circ(3+/2+)$ равны 0.35 (Eu), 1.05 (Yb), 1.55 (Sm) и 2.3 В (Am).³⁷ Измеренные расстояния $R(\text{Sm}-\text{S}) = 2.822$ (**8**) и $R(\text{Eu}-\text{S}) = 3.034$ Å (**9**)⁶⁸ отвечают ионным радиусам $R_{\text{ion}}(\text{Sm}^{3+})$ и $R_{\text{ion}}(\text{Eu}^{2+})$. Используя корреляцию между $E^\circ(3+/2+)$ для Eu, Yb, Sm, Am и измеренными значениями $R(\text{Sm}-\text{S})$ и $R(\text{Eu}-\text{S})$, получим $R(\text{Yb}-\text{S}) = 2.954$ и $R(\text{Am}-\text{S}) = 2.850$ Å. Эти расстояния соответствуют ионным радиусам $R_{\text{ion}}(\text{Am}^{3+}) = 1.106$ и $R_{\text{ion}}(\text{Yb}^{2+}) = 1.186$ Å. Такие качественные оценки позволяют сделать вывод, что Am, как и Sm, в рассматриваемых тиолатах не должен восстанавливаться, а Yb будет восстанавливаться подобно Eu. В первом случае образуется димер, а во втором — СМП. Как видно, полимер образуется в том случае, если для значений $E^\circ(3+/2+)$ и $\Delta E(L \rightarrow M^{3+})$ выполняются следующие условия: $0.35 \leq E^\circ(3+/2+) < 1.55$ В и $2.79 \leq \Delta E(L \rightarrow M^{3+}) < 3.26$ эВ.

Авторы исследования⁶⁸ отмечают в СМП исключительно высокий уровень кооперативного π - π -взаимодействия тиолатных колец.

IV. Комплексы d- и f-элементов как структурные блоки в макроциклах

Наиболее часто в реакциях самоорганизации используют плоско-квадратные ($M = \text{Pd}^{2+}$, Pt^{2+}), тетраэдрические ($M = \text{Cu}^+$) и октаэдрические ($M = \text{Fe}^{2+}$, Co^{2+} , Ni^{2+}) комплексы. К настоящему времени синтезированы супрамакроциклы, которые в твердом состоянии и в растворе содержат от 2 до 12 атомов металла. Их можно разделить на три класса: 1) СМЦ, в которых атомы металла разделены мостиковыми лигандами, однако слабое взаимодействие $M \cdots M$ существует и вносит вклад в термодинамику образования СМЦ; 2) СМЦ, в которых атомы металла экранированы крупными лигандами, расстояния $M \cdots M > 5$ Å, взаимодействие $M \cdots M$ отсутствует; 3) СМЦ с короткими и сильными связями $M \cdots M$, которые вносят существенный вклад в термодинамику образования СМЦ.

В то же время в химии СМЦ принцип образования СМА сформулирован^{8,9,14,39} как самоорганизация, направляемая металлом (metal-directed self-assembly). Наиболее характерные особенности самоорганизации дискретных металлосодержащих блоков в большие циклические агрегаты обобщены в обзоре⁸: 1) при самосборке блоки селективно связываются координационными связями на основе принципа молекулярного распознавания; 2) процесс самоорганизации кооперативный; 3) образующиеся СМА дискретны. В перечисленных работах упоминаются все типы взаимодействий — от слабых межмолекулярных до ионных и ковалентных. Поэтому нам представляется важным сопоставить энергетические свойства как сильных координационных связей $M \cdots M$, $M \leftarrow L$, так и водородных связей ($\text{OH} \cdots \text{O}$, $\text{NH} \cdots \text{O}$, $\text{NH} \cdots \text{Cl}$), которые вносят вклад в энергию образования СМЦ.

Заметим, что свойства СМЦ определяются не только природой межмолекулярных взаимодействий, но и электронной структурой ионов металлов, их характеристиками (мягкие, жесткие) как кислот Льюиса,^{26,69} значениями окислительно-восстановительных потенциалов и их зависимостью от числа (q) электронов в p^q -, d^q - и f^q -конфигурациях.^{29,70}

Следует подчеркнуть, что обсуждаемые макроциклические системы принципиально отличаются от изучавшихся

ранее полиядерных комплексов металлов тем, что крупная циклическая система существует не только в твердом состоянии, а образуется и сохраняется как устойчивая единица в растворе. Именно эта особенность открывает широкие перспективы для использования подобных систем в нанотехнологиях и технологиях на молекулярном уровне.

Экспериментальные термодинамические данные, касающиеся свободной энергии или энтальпии образования СМЦ, немногочисленны. Как правило, делаются качественные выводы о движущей силе образования различных СМЦ: в одних работах предполагается энтропийный, в других — энтальпийный или смешанный (энтальпийно-энтропийный) механизмы. Мы делаем попытку оценить количественно вклад слабых и сильных взаимодействий при образовании СМЦ.

1. Механизм самоорганизации (самосборки) макроциклов

Различают несколько механизмов самоорганизации макроциклов в биологии и координационной химии.^{8,39} Быстрый кинетический процесс и обратимое термодинамическое равновесие между исходными реагентами и конечными продуктами на всех стадиях реакции — основные особенности механизма самоорганизации, характерные для координационной химии. Такой механизм в работе³⁹ называют термодинамическим или строгим (strict). Соотношение продуктов на конечной стадии самоорганизации определяется их термодинамической стабильностью. Чтобы иметь практическое значение, термодинамический процесс самосборки должен приводить к образованию одного наиболее стабильного продукта.² Существуют и другие механизмы самоорганизации, которые характерны как для биологии, так и для координационной химии. Они классифицированы и проанализированы в работе⁷¹. 1) Необратимый, или кинетически контролируемый, механизм самосборки приводит к каскаду необратимых реакций, равновесие не достигается. 2) Механизм с участием вспомогательного реагента, который не участвует ни в процессе самосборки, ни в образовании конечного продукта, но препятствует образованию промежуточных продуктов. 3) Направляемый (directed) механизм требует присутствия реагента, который является эталоном распознавания и направляет процесс самоорганизации, не участвуя в образовании конечного продукта. Рассмотрены⁷¹ и другие механизмы, включающие разнообразные способы модифицирования реагентов перед процессом самосборки или конечных продуктов после самосборки (post-modification). Хотя многие СМА получены на основе термодинамического механизма самосборки, другие механизмы самосборки — необратимый, направляемый и самосборка с постмодифицированием — широко используются, например, в работах Соважа.^{72–74} Молекулярные узлы, большинство катенанов и некоторые кинетически стабильные спиральные СМА были синтезированы путем самосборки с последующим модифицированием.^{75,76}

В настоящем обзоре рассматриваются СМА, полученные посредством термодинамического механизма самосборки. Еще раз отметим, что не всегда легко разграничить так называемый биологический (т.е. обусловленный межмолекулярными взаимодействиями) и координационный механизмы самоорганизации. Например, в синтезе СМЦ широко используются комплексы типа MA_2X_2 , где $M = \text{Pd}^{2+}$, Pt^{2+} , A — нейтральный лиганд, X — анион.^{1,2,9,10,39} Такие соединения в твердом состоянии образуют островные структуры MA_2X_2 , в которых комплексы связаны слабыми межмолекулярными взаимодействиями. Так, в *цис*-изомере дихлордиамминплатины повторяется «колонный мотив».⁷⁷ В соседних колонках два атома Cl одного комплекса связаны

с двумя группами NH_3 другого комплекса водородными связями с расстояниями $R(\text{Cl}(1) - \text{N}(2)) = 3.34$ и $R(\text{Cl}(2) - \text{N}(1)) = 3.30 \text{ \AA}$.⁷⁷ Расстояния $R(\text{Pt} - \text{Pt})$ равны 3.372 и 3.409 $\text{\AA}$. Каждая пара комплексов в колонках связана двумя водородными связями, энергии которых (рассчитанные нами) таковы (в $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$): $D_0(\text{NH}_3 \cdots \text{Cl}(1)) = 49.7$; $D_0(\text{NH}_3 \cdots \text{Cl}(2)) = 45.6$. Связи $\text{Pt} - \text{Pt}$ тоже вносят вклад в стабилизацию *цис*-изомера: $D_0(\text{Pt} - \text{Pt}) = 28.7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ для $R(\text{Pt} - \text{Pt}) = 3.409 \text{ \AA}$; $D_0(\text{Pt} - \text{Pt}) = 29.9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ для $R(\text{Pt} - \text{Pt}) = 3.372 \text{ \AA}$. Для каждой пары комплексов в соседних колонках энергия межмолекулярного взаимодействия оказывается сравнительно большой: $\Sigma D_0 \approx 125 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Этот пример показывает, что слабые межмолекулярные взаимодействия $\text{M} - \text{M}$ могут являться важным фактором как в химии координационных соединений, так и в СМХ, определяя процесс самосборки.

В обзоре⁸ подчеркивается, что процесс самоорганизации является кооперативным. В монографии⁵⁵, посвященной теории кооперативных процессов и моделям типа порядок-беспорядок, приводится результат квазихимического приближения при решении задачи Изинга для решетки Бете, которая на языке теории графов представляет собой дерево. В обзорах^{10,11} описано много дендримеров с подобными структурными мотивами. В какой-то степени физики-теоретики предвосхитили существование некоторых структурных мотивов, которые позже были рассмотрены в СМХ. Аналогично физики-теоретики предсказали⁵⁵ некоторые структурные мотивы и назвали их «лестничный кластер», «лестничный псевдоансамбль» и т.д.; позднее СМА этого типа, названные химиками «лестница», «вешалка», «этажерка», были синтезированы в растворе и твердом состоянии.^{1,39}

2. Структурные факторы при образовании супрамакроциклов

Структурные принципы дизайна СМЦ были разработаны на качественном уровне в работах Лена,^{78,79} Раймонда,⁸⁰ Веркадэ,⁸¹ Фудзита^{9,82} и Станга.⁸ Лен внедрил^{78,79,83} в практику метод образования СМА с применением разветвленных хелатирующих лигандов, которые являются высоко предорганизованными и имеют большую энергию связи с металлами. По сравнению с монодентатными лигандами выигрыш в свободной энергии возникает в результате хелатного эффекта. На начальном этапе развития СМХ синтез различных СМА осуществляли простым перебором разнообразных лигандов и металлов. Затем были разработаны рациональные подходы к синтезу таких ансамблей, которые можно обобщить в виде двух моделей.⁸

Первый подход получил название модель симметричных взаимодействий (symmetry interaction model).^{8,79-83} В этой модели в качестве исходных фрагментов рассматриваются свободные ионы металлов и разнообразные лиганды, преимущественно достаточно жесткие би- и тридентатные хелатирующие лиганды. При этом учитываются предпочтительные координационное число и полиэдр для конкретного металла. На основе анализа точечной группы симметрии целевого ансамбля с учетом взаимной ориентации осей симметрии разных типов планируется синтез с использованием тех или иных ионов металла и лигандов. Для более точного описания геометрических соотношений между лигандами и ионом металла определен ряд специальных терминов (хелатный вектор, хелатная плоскость, угол подхода).^{8,80}

Другой подход можно назвать моделью молекулярной библиотеки.^{1,2,8,9,39} В этом случае в качестве исходных структурных блоков рассматривают не свободные ионы металлов, а координационно ненасыщенные металлосодержащие фрагменты со свободными позициями, ориентированными под определенным углом. В дополнение к ним

берут связующие фрагменты с различным числом донорных атомов (ди-, три-, тетратопные) и различной геометрией (линейные, угловые и т.д.). Сочетанием относительно небольшого числа таких элементарных блоков можно построить разнообразные циклические и полиэдрические СМА. При этом предполагается, что геометрические параметры (прежде всего углы) свободных блоков не меняются существенно при ассоциации.

Таким методом с использованием только дитопных лигандов были синтезированы разнообразные СМА (от треугольника до додекаэдра) со многими d- и f-элементами.⁸³⁻⁹⁹

3. Макроциклы на основе d- и f-элементов и их термодинамические свойства

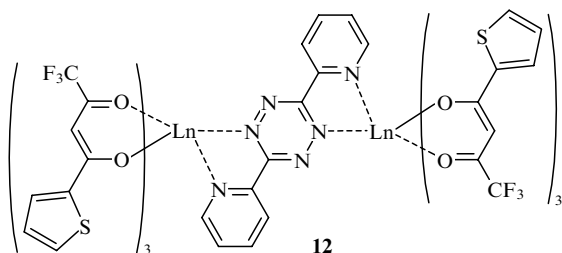
а. Двухъядерные структуры

В координационной химии получены многие димеры и изучены их физико-химические свойства (спектральные, термодинамические, магнитные и др.). Так, описаны⁵³ димеры $\text{Cu}_2(\text{OAc})_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, которые в твердом состоянии взаимодействуют через водородные связи: расстояние $R(\text{Cu} - \text{Cu}) = 2.64 \text{ \AA}$ несколько больше, чем в металле, а обменное взаимодействие между атомами Cu составляет $\sim 300 \text{ см}^{-1}$. Молекулы воды могут быть заменены на диоксан, пиридин, анлиин.

В СМХ также получено много двухъядерных ансамблей с разными металлами: Cu ,^{84,98} Ag ,⁸⁵ Mo ,⁸⁶ Cd ,⁸⁷ Zn ,⁸⁸ Fe , Ga ,⁸⁹ Os ,⁹⁰ но больше всего с Pd и Pt ,⁹¹⁻⁹⁷ что неудивительно, поскольку димеры Pd^{2+} и Pt^{2+} исследуют очень давно.^{48,77} Сравним изученный ранее⁷⁷ димер $[\text{PdL}_2\text{Cl}_2]_2$ (**10**) ($\text{L} = \text{NH}_2\text{CHMeCHMeNH}_2$) и недавно синтезированный⁹⁶ СМЦ $[\text{PdL}_2\text{Cl}_2]_2$ (**11**) ($\text{L} = 3,5\text{-бис(диметиламинометил)пиридин}$). В СМЦ **11** атомы Pd координированы двумя атомами N (пиридиновым от одного L и аминотильным NMe_2 от другого), а также двумя атомами Cl . Расстояние $R(\text{Pd} - \text{Pd}) = 4.6 \text{ \AA}$ достаточно велико, так что взаимодействие между ионами металла не дает вклада в стабилизацию димера. В димере **10** атомы Pd также образуют две связи $\text{Pd} - \text{Cl}$ и две связи $\text{Pd} - \text{N}$. Димеризация осуществляется за счет слабых межмолекулярных взаимодействий $\text{Pd} - \text{Pd}$ и водородных связей,⁹⁷ которые, по определению,¹⁻⁴ скорее характерны для СМХ: $R(\text{NH} \cdots \text{Cl}) = 3.29$ и $3.35 \text{ \AA}$, а расстояние $R(\text{Pd} - \text{Pd}) = 3.34 \text{ \AA}$ меньше, чем в СМЦ **11**. Этим расстояниям соответствуют следующие значения энергии (в $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$): $D_0(\text{Pd} \cdots \text{Pd}) = 12.8$; $D_0(\text{NH} \cdots \text{Cl}) = 50.6$ и 44.7 . Суммарный вклад в энтальпию димеризации достаточно большой: $\Sigma D_0 = 12.8 + 2(50.6 + 44.7) = 203.4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

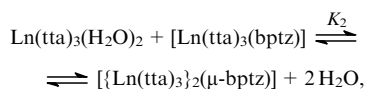
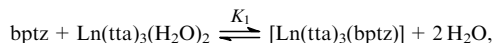
И в СМЦ **11**, и в димере **10** присутствуют обычные координационные связи $\text{Pd} - \text{N}$ и $\text{Pd} - \text{Cl}$, характерные для соединений типа ML_2Cl_2 ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$). В то же время очевидно структурное различие: в случае СМЦ **11** процесс самоорганизации останавливается на образовании димера (т.е. дискретного цикла) и в твердом состоянии, и в растворе, а в соединении **10** димеры в твердом состоянии образуют бесконечную структуру за счет слабых межмолекулярных взаимодействий.

Экспериментальных термодинамических данных по образованию двухъядерных СМЦ в растворах пока очень мало. В работе¹⁰⁰ показано, что в водно-этанольном растворе комплексы $\text{Ln}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ ($\text{tta} = 2\text{-теноил(трифтор)-ацетон}$) при взаимодействии с бисдентатным мостиковым лигандом bptz (3,6-бис(2-пиридил)тетразин) образуют мооядерные комплексы $[\text{Ln}(\text{tta})_3(\text{bptz})]$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) в случае элементов первой половины ряда лантанидов и двухъядерные комплексы $[\{\text{Ln}(\text{tta})_3\}_2(\mu\text{-bptz})]$ (**12**) ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Er}, \text{Yb}$) во второй половине ряда.



Ln = Gd, Er, Yb.

Были измерены константы устойчивости (K_1 и K_2) комплексов, получаемых соответственно в реакциях

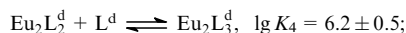
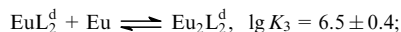
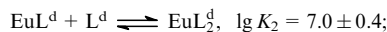
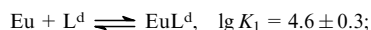


Ln	lg K_1	lg K_2
La	6.32	5.42
Yb	6.0	4.8

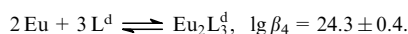
однако двухъядерный комплекс **12** выделен только с Yb, но не с La. В димере **12** КЧ иона Ln^{3+} равно 8 ($2\text{N} + 6\text{O}$), координационный полиэдр имеет приблизительно геометрию квадратной антипризмы. Такая геометрия характерна и для сольватированных катионов тяжелых лантанидов (Ln = Dy, Ho, ..., Lu),¹⁰¹ в то же время сольватированные катионы легких лантанидов имеют трехшапочную тригонально-призматическую координацию и КЧ 9. Таким образом, легкие лантаниды не образуют димеров, поскольку необходимая для этого координационная геометрия приводит к значительным стерическим препятствиям.

Изменение термодинамических параметров (ΔH° , $T\Delta S^\circ$ и ΔG°) вдоль ряда лантанидов при образовании комплексов Ln^{3+} с хелатирующими лигандами рассматривалось в работах^{27, 102}. Было показано, что отношение $\gamma = |\Delta H^\circ / T\Delta S^\circ| \approx 0.25 \pm 0.1$. С этим значением γ для димера **12** при измеренном¹⁰⁰ значении $\Delta G^\circ = -62.1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ получим приближенные величины $\Delta S^\circ \approx 165 \pm 20 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $\Delta H^\circ \approx -13 \pm 6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Процесс образования димера **12** в основном энтропийный, как и все процессы образования комплексов Ln^{3+} в водных растворах.²⁷

Изучена¹⁰³ термодинамика самосборки Eu^{3+} в MeCN с лигандом бис[1-метил-2-(6-[1-(3,5-диметоксибензил)бензимидазол-2-ил])пиридин-2-ил]бензимидазол-5-ил]метаном (L^d), который состоит из двух тридентатных бис(бензимидазолил)-пиридиновых фрагментов. Измерены ступенчатые и полные константы устойчивости для следующих реакций:



суммарная реакция

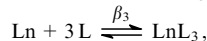
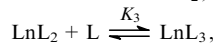
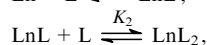
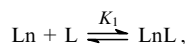


Из этих данных следует, что

$$\lg \beta_4 \approx \lg K_1 + 3 \lg K_3 = 4.6 + 3 \cdot 6.5 = 24.1,$$

что близко к экспериментальному значению 24.3. Первая стадия реакции зависит от затрат энергии на изменение конформации лиганда, а последующие — от свойств лигандов и их взаимодействия с катионами.

В работах^{31, 46} выведены соотношения между константами устойчивости комплексов Ln с монотопными хелатирующими лигандами для соответствующих реакций:



$$\lg K_1 > \lg K_2 > \lg K_3,$$

$$\lg K_1 - \lg K_2 \approx \lg K_2 - \lg K_3,$$

$$\lg \beta_3 \approx 3 \lg K_2.$$

Эти соотношения выполняются с высокой точностью приблизительно для 200 комплексов Ln с монотопными лигандами, как и для комплекса Eu^{3+} с дитопным лигандом L^d . Других данных для комплексов Ln с дитопными лигандами нет. Изменения энтальпии при образовании двухъядерных комплексов Eu^{3+} не измерены. Можно предположить, что $\Delta S_f^\circ < 0$, так как известно, что в MeCN механизм образования комплексов лантанидов энтропийный, а не энтропийный,²⁷ как в водных растворах.

Из термодинамики образования двухъядерного комплекса Eu^{3+} с дитопным лигандом L^d следует важная роль предорганизации лиганда на первой стадии реакции.¹⁰³ Для последующих стадий реакции выведенные соотношения между $\lg K_i$ ($i = 2, 3, 4$) и $\lg \beta_3$ позволяют рассчитывать константы устойчивости. На примере комплексов лантанидов (Ln = La, Nd, Gd, Er, Yb) с tta и $\mu\text{-bptz}$ показана¹⁰⁰ роль размера катиона при образовании двухъядерных СМЦ в водных растворах.

6. Трехъядерные структуры

Треугольные структуры со слабыми связями М—М. В соответствии с моделью молекулярной библиотеки треугольные СМЦ могут быть образованы на основе трех строительных блоков, расположенных под углами 60° и связанных тремя линейными фрагментами. В кластерной химии структурные блоки M_3 широко известны. Из них могут быть построены тетраэдры, октаэдры и другие полиэдры.^{104–110} Металлациклы M_3 со связями М—М или М—L—М могут проявлять свойства как льюисовских кислот, так и оснований;¹⁰⁴ это позволяет использовать их для синтеза СМЦ с разнообразными лигандами в растворе и твердом состоянии. В ряде обзоров^{105–110} обсуждалась проблема «магического» числа валентных электронов $m = 48$ для кластеров M_3 , построенных из d-элементов. Наблюдаются и отклонения от $m = 48$, т.е. это число не является универсальным^{105–110} даже для элементов одной группы, например М = Cu, Ag, Au или М = Ni, Pd, Pt. Так, учет релятивистских эффектов для металлоциклов Pt или Au изменит последовательность и структуру МО.

Два фактора — электронное строение атома металла и влияние мостиковых групп — определяют взаимодействие М—М.^{111–115} Как обсуждалось в разделе IV.3.а, многие металлы образуют димерные комплексы $\text{M}_2(\text{OAc})_4\text{L}_2$ (М = Cu, Rh, Ru, Re, Cr, Mn, но не Pd и Pt). В кристаллическом состоянии диацетат Pd^{2+} состава $\text{Pd}_3(\text{OAc})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**13**) содержит тримерные циклические комплексы. Атомы Pd образуют почти равносторонний треугольник с расстояниями $R(\text{Pd}—\text{Pd}) = 3.105–3.203 \text{ \AA}$ (среднее значение $3.154 \text{ \AA}$), $R(\text{Pd}—\text{O}) = 1.973–2.014 \text{ \AA}$ (среднее значение $1.99 \text{ \AA}$).¹¹² Хотя, согласно расчетам в рамках СМТ,^{32, 33} энергия связи Pd—Pd значительно меньше, чем энергия одной координационной связи Pd—O: $D_0(\text{Pd}—\text{Pd}) = 19.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $D_0(\text{Pd}—\text{O}) = 191.6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, вклад

~ 60 кДж·моль⁻¹ трех связей Pd—Pd стабилизирует тример **13**. Подобное строение имеет ацетатоацетоксимат палладия состава Pd₃(OAc)₃(ONCMe₂)₃·0.5 C₆H₆ (**14**),⁷⁷ однако расстояния R(Pd—Pd) (3.009 Å) короче, а энергия трех связей Pd—Pd (3 D₀(Pd—Pd) = 3·27.3 = 81.9 кДж·моль⁻¹) больше, чем в ацетате.

На основе ацетата палладия был синтезирован ряд СМЦ. Так, взаимодействие Pd(OAc)₂ с 1,3-бис(1-R-бензимидазол-2-ил)бензолом (RbzimPh) приводит к образованию соединений [Pd(RbzimPh)(OAc)]₃·9 MeCN (**15**), где R = Me, Et, CH₂D.^{39, 114, 115} Супрамакроциклы **15** построены на основе структурных мотивов соединений **13** и **14**. В твердом состоянии полость занята молекулами MeCN. Треугольная геометрия этих циклов обусловлена структурой ацетата, в которой карбоксильные группы объединяют три катиона Pd²⁺ (а не два, как в димерах Cr, Mn, Cu, Ru, Rh, Re).

Следует отметить, что в СМЦ **15**, как и в тримерах **13** и **14**, атомы Pd разделены мостиковыми лигандами, но кратчайшие расстояния Pd—Pd допускают взаимодействие металл—металл, хотя и слабое, но все-таки стабилизирующее треугольную конфигурацию. Расстояния R(Pd—Pd) лежат в интервале от 3.0 до 3.5 Å, а энергия одной связи D₀(Pd—Pd) — в диапазоне от 28 до 10 кДж·моль⁻¹.

К перспективным лигандам для синтеза треугольных СМЦ относится анион бис(2-меркаптоэтил)сульфида. Кристаллическая структура Pd₃(SCH₂CH₂SCCH₂CH₂S)₃ напоминает тримерные ацетаты палладия.⁷⁷ Каждый атом Pd координирован четырьмя атомами серы (приблизительно плоско-квадратная геометрия); атомы Pd образуют треугольник с расстояниями R(Pd—Pd) = 3.41, 3.49 и 3.66 Å, которым соответствуют энергии связей 3 D₀(Pd—Pd) = 11.0 + 9.3 + 6.6 = 26.9 кДж·моль⁻¹.

Получены подобные комплексы платины. Ацетатные группы и анион бис(2-меркаптоэтил)сульфида сближают атомы металла, укорачивают связи М—М и укрепляют остои М₃.

Треугольные структуры без стабилизирующих связей М—М. Большие мостиковые азотсодержащие гетарильные дитопные лиганды экранируют взаимодействие М—М. С такими лигандами получены многие СМЦ: [Pd(dmpze)Cl₂]₃ (dmpze — 1,2-бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)этан);¹¹⁶ [Cu(tacn)(imd)]₃³⁺ (tacn — 1,4,7-триаза-1,4,7-триазациклононан, imd — имидазолат);¹¹⁷ [Fe(ttpO)]₃ (ttpOH — 2-гидрокситетра-4'-толилпорфирин).¹¹⁸

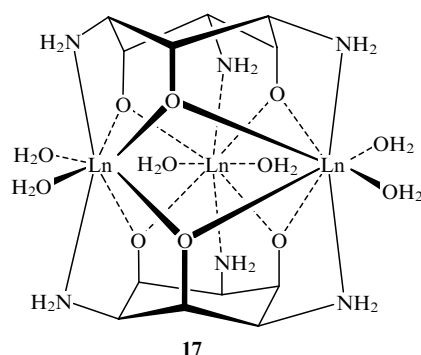
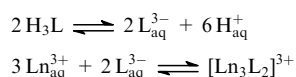
В водном растворе с использованием бисгетарильных лигандов и Pd(en)(NO₃)₂ получены ¹¹⁹ треугольные СМЦ [(en)M(ругХруг)₂](NO₃)₆ (**16**) (M = Pd, Pt; en = H₂NCH₂CH₂NH₂, руг — 4-пиридил; X = *p*-C₆H₄, C≡C, C≡C—C≡C), которые в растворе находятся в смеси с квадратными СМЦ. Мы полагаем, что наличие в СМЦ **16** гибких связывающих лигандов ругХруг и отсутствие взаимодействий М—М уменьшают устойчивость этих супрамакроциклов. При взаимодействии Pt(en)(NO₃)₂ в H₂O с 2,2'-бипиразином (2,2'-bpz) образуется только треугольный СМЦ [Pt(2,2'-bpz)]₃(NO₃)₆, в случае комплекса Pd — только мономерный хелатный комплекс.¹²⁰

Рассмотренный материал позволяет сделать выводы о сходстве и различиях СМА палладия и платины. Хотя соединения Pd и Pt, как правило, проявляют большее сходство в строении, можно ожидать, что термодинамические характеристики их СМЦ будут различаться. Разница в энергиях когезии ¹²¹ металлических платины и палладия составляет ~ 200 кДж·моль⁻¹; связи Pt—Pt прочнее, чем связи Pd—Pd. При отсутствии связей М—М в СМЦ и при формировании π-связей с полидентатными лигандами важно, что 5d-атомные орбитали платины более диффузные, чем 4d-атомные орбитали палладия, и образуют более прочные π-связи с лигандами. Кроме того, атом платины имеет более высокое

сродство к электрону, чем палладий: 2.1251 и 0.5621 эВ соответственно. Сродство атома Pt к электрону почти такое же, как у атома S, и больше, чем у атома O (1.465 эВ). Следовательно, эффективные заряды на атомах платины существенно меньше, чем на атомах палладия, а связи с лигандами более ковалентные и более прочные.

Макроциклы с сильными связями М—М. Можно привести немало примеров треугольных макроциклов d-элементов, стабилизированных за счет образования связей М—М. Так, в тримерах Pt₃[μ-C(OMe)C₆H₄Me-4]₃(CO)₃ наблюдаются ¹²² короткие расстояния Pt—Pt (2.62 Å); им соответствует энергия D₀(Pt—Pt) = 73 кДж·моль⁻¹ (т.е. 219 кДж·моль⁻¹ для трех связей).

Первые лантанидсодержащие СМЦ получены относительно недавно.^{123, 124} Гексадентатный лиганд 1,3,5-триамино-1,3,5-тридезоксид-цис-инозит (H₃L) образует с Ln³⁺ в водном растворе комплекс [Ln₃L₂]³⁺ (**17**) по реакции



17

Ln = Gd, Lu.

Установлено структурное подобие комплексов **17** для Ln = Gd и Lu: катионы Ln³⁺ связаны с двумя лигандами двумя атомами N и четырьмя атомами O, две молекулы воды дополняют КЧ иона металла до 8. Три иона Ln³⁺ образуют почти правильный треугольник, подобно многим металлациклам d-элементов,¹⁰⁴ например [M₃(μ-H)₃(CO)₁₂] (M = Mn, Tc, Re); [M₃(μ-CO)₃(PR₃)_n] (n = 3, 4; M = Pd, Pt). Несмотря на многочисленные исследования треугольных кластеров и СМЦ такого типа, термодинамика самоорганизации в растворе изучена только в работах ^{123, 124}. Установлено, что а) процесс самоорганизации чисто энтропийный: ΔS° > 0, ΔH° > 0; б) устойчивость СМЦ **17** увеличивается от La к Lu параллельно с уменьшением ионного радиуса R_{ion}; в) ΔG°[La₃L₂]³⁺ и ΔG°[Lu₃L₂]³⁺ различаются почти в три раза. Столь значительное изменение термодинамических характеристик нетипично для химии комплексных соединений Ln³⁺. Этот неожиданный эффект в термодинамике СМЦ мы связываем с разницей термодинамических параметров десольватации катионов [Ln_{aq}]³⁺. Изменение ΔG° в ходе реакции можно представить в виде

$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ_f[\text{Ln}_3\text{L}_2]^{3+} - 3 \Delta G^\circ_f(\text{Ln}^{3+}_{\text{aq}}) -$$

$$- 2 \Delta G^\circ_f(\text{L}^{3-}_{\text{aq}}) + 6 \Delta G^\circ_f(\text{H}^+_{\text{aq}}),$$

где ΔG°_f[Ln₃L₂]³⁺, ΔG°_f(Ln³⁺_{aq}), ΔG°_f(L³⁻_{aq}) и ΔG°_f(H⁺_{aq}) — стандартные свободные энергии образования комплекса, аква-ионов Ln³⁺, гидратированных лигандов и протонов соответственно.

Тогда разница в значениях ΔG° реакции (δΔG°) для разных ионов Ln³⁺ (по сравнению с Ln = La) равна

$$\delta \Delta G^\circ = \delta \Delta G^\circ_f[\text{Ln}_3\text{L}_2]^{3+} - 3 \delta \Delta G^\circ_f(\text{Ln}^{3+}_{\text{aq}}),$$

Таблица 1. Изменение термодинамических параметров процесса образования комплексов **17** в ряду лантанидов (при 298 К).

Параметр, кДж·моль ⁻¹	Pr	Sm	Gd	Dy	Er	Lu
$\delta\Delta G^\circ$	-48	-83	-95	-104	-111	-122
$\delta\Delta G_f^\circ[\text{Ln}_3\text{L}_2]^{3+}$	-27	-50	-11	-32	-66	-89
$-3\delta\Delta G_f^\circ(\text{Ln}_{\text{aq}}^{3+})$	-21	-33	-84	-72	-45	-33
$\delta\Delta H^\circ$	-24	-58	-72	-80	-76	-88
$\delta\Delta H_f^\circ[\text{Ln}_3\text{L}_2]^{3+}$	-14.4	-3.1	-4.8	-38.6	-72.1	-67.6
$-3\delta\Delta H_f^\circ(\text{Ln}_{\text{aq}}^{3+})$	-9.6	-54.9	-67.2	-41.4	-3.9	-20.4
$-\delta T\Delta S^\circ$	-24	-25	-22.6	-24.4	-34.6	-33.6
$-\delta T\Delta S_f^\circ[\text{Ln}_3\text{L}_2]^{3+}$	-12.6	-46.9	-6.2	6.6	6.1	-21.4
$3\delta T\Delta S_f^\circ(\text{Ln}_{\text{aq}}^{3+})$	-11.4	21.9	-16.8	-30.6	-41.1	-12.6

где

$$\delta\Delta G_f^\circ[\text{Ln}_3\text{L}_2]^{3+} = \Delta G_f^\circ[\text{Ln}_3\text{L}_2]^{3+} - \Delta G_f^\circ[\text{La}_3\text{L}_2]^{3+},$$

$$\delta\Delta G_f^\circ(\text{Ln}_{\text{aq}}^{3+}) = \Delta G_f^\circ(\text{Ln}_{\text{aq}}^{3+}) - \Delta G_f^\circ(\text{La}_{\text{aq}}^{3+}).$$

Соответствующие величины приведены в табл. 1; значения $\Delta G_f^\circ[\text{Ln}_3\text{L}_2]^{3+}$ взяты из работы¹²⁴, а значения $\Delta G_f^\circ(\text{Ln}_{\text{aq}}^{3+})$ — из работы¹²⁵.

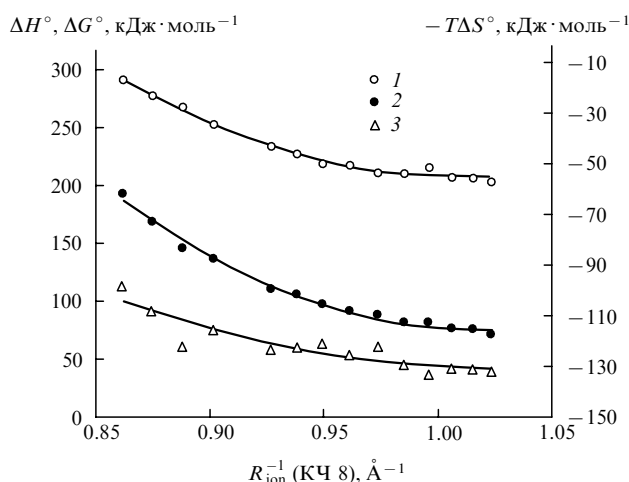
Термодинамика реакции определяется вкладами двух противоположных эффектов: выигрыша в энергии за счет образования двух связей $\text{Ln}^{3+}-\text{N}$ и четырех связей $\text{Ln}^{3+}-\text{O}(\text{L})$ и затраты энергии на разрыв шести связей $\text{Ln}^{3+}-\text{O}(\text{OH}_2)$. Значения $\Delta G_f^\circ(\text{Ln}_{\text{aq}}^{3+})$ (в кДж·моль⁻¹) увеличиваются при переходе от La к Gd и уменьшаются от Gd к Lu:¹²⁵ $\Delta G_f^\circ(\text{Ln}_{\text{aq}}^{3+}) = -688$ (La), -660 (Gd); -677 (Lu). Эффект десольватации $3\delta\Delta G_f^\circ(\text{Ln}_{\text{aq}}^{3+})$ вносит в величину $\delta\Delta G^\circ$ вклад от 30 до 70%. Два эффекта — уменьшение затрат энергии на десольватацию для тяжелых элементов и увеличение энергии связей $\text{Ln}^{3+}-\text{N}$ и $\text{Ln}^{3+}-\text{O}(\text{L})$ в СМЦ этих элементов, обусловленное лантанидным сжатием, — частично компенсируют друг друга. Энтальпийный вклад десольватации $3\delta\Delta H_f^\circ(\text{Ln}_{\text{aq}}^{3+})$ (см. табл. 1) почти полностью определяет значения $\delta\Delta H^\circ$ для Sm и Gd, тогда как выигрыш в энергии за счет образования двух связей $\text{Ln}^{3+}-\text{N}$ и четырех связей $\text{Ln}^{3+}-\text{O}(\text{L})$ для Ln = Er, Lu вносит основной вклад в $\delta\Delta H^\circ$ для этих элементов. Компенсация двух вкладов в энтальпию реакции обуславливает монотонное изменение $\delta\Delta H^\circ$ в

зависимости от ионного радиуса катионов R_{ion} (КЧ 8) и позволяет оценить неизмеренные величины ΔH° для СМЦ Ce, Nd, Eu, Tb, Ho, Tm, Yb. Энтропийный вклад $T\Delta S^\circ$ в реакцию самоорганизации дается¹²⁴ с погрешностью ± 7.5 кДж·моль⁻¹. Величина $\delta T\Delta S^\circ$ для Gd, Dy, Er почти полностью определяется разницей в энтропиях десольватации $\delta T\Delta S_f^\circ(\text{Ln}_{\text{aq}}^{3+})$ (см. табл. 1, рис. 1). Качественные аспекты изменения термодинамических параметров в процессе образования СМЦ были рассмотрены в работах^{50, 126–128}.

в. Супрамакроциклы с квадратной или прямоугольной геометрией

Многие комплексы металлов с плоско-квадратной, тригонально-бипирамидальной, тетраэдрической и октаэдрической координацией могут быть использованы как угловые структурные фрагменты при построении гомоядерных квадратных ансамблей. Четырехугольные СМЦ получены для следующих металлов: Ti;^{8, 129} V, Cr;^{14, 81} Mn;^{14, 130, 131} Fe;^{8, 14, 39, 130, 132} Co;^{8, 14, 39, 130, 131, 133, 134} Ni;^{130, 131} Cu;^{8, 14, 39, 130, 135} Zn;^{8, 14, 39, 130} Zr, Nb, Mo;^{8, 14, 81, 136, 137} Tc, Ru;^{39, 138, 139} Rh;^{8, 140} Pd, Pt;^{8, 9, 14, 39} Ag;^{8, 39, 141} Cd;^{39, 130, 131} Hf, Ta, W;^{14, 81} Re;^{8, 142, 143} Os, Ir, Au, Hg;³⁹ Na, Cs;⁸ Ga;¹³⁷ Mg;¹³¹ синтезированы также гетероядерные СМЦ: Pt—Pd, Ti—Pt, Re—Pd.⁸ Супрамакроциклы с квадратной геометрией относятся к простейшим членам семейства наноансамблей. Стерическое напряжение в СМЦ с квадратной геометрией зависит от лигандов, образующих стороны квадрата, поэтому процесс их самосборки не всегда термодинамически выгоден; в таких случаях образуются кинетически лабильные олигомеры. При самосборке квадратных СМЦ используют гибкие и полугибкие связующие звенья: 4,4'-bipy; 1-(2-тиоурацил-4-метил)-3,6-диазагексан; бис(4-пиридил)метан и -этан; бис(4-{2-(дифенилфосфино)этил}фениловый) эфир; 1,4-бис(4-пиридилметил)-2,3,5,6-тетрафторбензол, амины и замещенные бисфосфонаты; тетракис(2-пиридил)тиокарбазид и др.

Супрамакроциклы с квадратной геометрией в перспективе могут найти широкое практическое применение: 1, 2, 8, 9, 14, 18, 39 они участвуют в гидрофобно-гидрофильном молекулярном распознавании; образуют комплексы типа гость — хозяин, включая в полость различные молекулы и демонстрируя при этом высокую селективность; их используют для транспортировки солей в органическую фазу и как искусственные рецепторы. Перспективное направление в электрохимии состоит в применении квадратных СМЦ, изменяющих степень окисления в зависимости от взаимодействия М—М: так, металлациклофановый «хозяин» с четырьмя восстановленными металлическими центрами может передать четыре электрона гостевой молекуле. Окислительно-восстановительные реакции в системе «гость —

**Рис. 1.** Изменение термодинамических параметров процесса образования комплексов Ln^{3+} с 1,3,5-триамино-1,3,5-тридезоксигуанизином в зависимости от природы Ln.1 — ΔH° , 2 — ΔG° , 3 — $T\Delta S^\circ$.

хозяин» приводят к изменению их свойств: реакционной способности, магнетизма, оптических свойств. Квадратные СМЦ на основе иминовых или азиновых комплексов Re, обладающие люминесцентными свойствами, представляют интерес как новые перспективные сенсоры. Влияние гостей молекул на возбужденные состояния молекулы-хозяина рассматривается как новое направление в оптике. Использование парамагнитных ионов металлов в квадратных СМЦ позволяет изучать межмолекулярные взаимодействия внутри молекулярных слоев; на основе порфириносодержащих СМЦ изучаются фотохимические свойства связанных порфириновых слоев, таким образом моделируются процессы в активных центрах фотосинтеза и в светоаккумулирующих бактериях; наконец, квадратные ансамбли используются в катализе.

В квадратных циклах взаимодействия М—М экранированы крупными лигандами, но если СМЦ конструировать как прямоугольник из двух димеров с относительно короткими связями М—М, соединенных замещенными арильными лигандами, образуются СМЦ нового типа. В этом подходе использовали комплексы рения с алкоксильными¹⁴² или тиолатными¹⁴³ лигандами. При взаимодействии в хлороформе димерного комплекса $[(OC)_4Re(\mu-SPr)_2]_2$ с 4,4'-бипиридом (L) образуется СМЦ с прямоугольной структурой, имеющий две короткие стороны $(OC)_3Re(\mu-SPr)_2Re(CO)_3$ и две длинные $Re-L-Re$ ($R(Re-Re) = 3.81$ и $11.57 \text{ \AA}$).¹⁴³ Короткая сторона прямоугольника, т.е. димерная часть, стабилизируется взаимодействием $Re-Re$, а длинная сторона — координационными связями $Re-N$ ($D_0(Re-Re) = 2 \cdot 18.3 = 36.6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$).

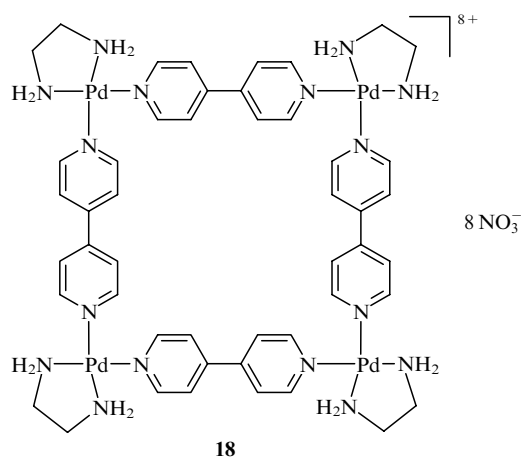
Длинную сторону такого СМЦ можно уменьшить заменой бипиридила на пиазин, при этом взаимодействие $Re-Re$ также станет вносить вклад в стабилизацию цикла. В целом развитие указанной стратегии представляется перспективным. При конструировании прямоугольных СМЦ можно выбирать разнообразные димеры переходных d-элементов с прочными или слабыми связями М—М.⁴⁹ Длину двух других сторон прямоугольных СМЦ можно варьировать, «удлиняя» лиганд 4,4'-бипу, т.е. используя лиганды ругХруг разной длины, например $X = p-C_6H_4$, $C \equiv C$, $C \equiv C-C \equiv C$. Супрамакроциклы с прямоугольной геометрией обладают способностью включать в себя нейтральные ароматические гостевые молекулы.

Среди факторов, стабилизирующих СМЦ, часто упоминается новый тип взаимодействия между лигандами — так называемое стэкинг-взаимодействие, — однако экспериментально подтвердить такой эффект трудно. Была высказана гипотеза,⁸ что циклическая структура четырехядерного ансамбля $[Cu_4(dppn)_4](OTf)_4$ (dppn — 3,6-бис(2-пиридил)-пиридазин, $OTf = CF_3SO_3$) с искаженной тетраэдрической координацией Cu(I) стабилизируется $\pi-\pi$ -взаимодействием двух пар лигандов. С этим можно согласиться, если бы соединения Cu^+ с КЧ 4 без стабилизирующего $\pi-\pi$ -взаимодействия были нестабильны. Но Cu^+ во всех соединениях (и с σ -, и с π -взаимодействием Cu^+-L , и в полимерах, и в изолированных молекулах, а теперь и в СМЦ) имеет тетраэдрическую координацию, и все соединения стабильны. Пока роль $\pi-\pi$ -взаимодействий между арильными лигандами в СМЦ остается интересной гипотезой. Так, изменение устойчивости комплексов $[LnL_3]^3-$ (L — пиридин-2,6-дикарбоксилат) вдоль ряда лантанидов объяснялось¹²⁸ $\pi-\pi$ -взаимодействием между лигандами. Оказалось, однако, что в комплексах тяжелых Ln изменяется конформация лигандов. Повидимому, $\pi-\pi$ -взаимодействие важно в биологических системах, но в СМЦ при наличии металлов, образующих прочные связи $d\pi(M)-p\pi(L)$, возникают многоцентровые взаимодействия $L(\pi-\pi)-M-(\pi-\pi)L$. Вопрос о $\pi-\pi$ -взаимо-

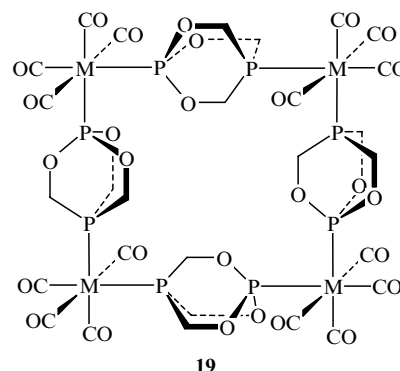
действии связан с решением важной теоретической проблемы о степени делокализации электронов в СМЦ.

Хотя многие металлы образуют квадратные ансамбли, комплексы Pd^{2+} и Pt^{2+} обладают рядом специфических свойств. Квадратная координационная геометрия типична для электронной конфигурации d^8 . Самоорганизация квадратных комплексов Pd^{2+} и Pt^{2+} в квадратный СМЦ осуществляется в том случае, если *цис*-положения комплекса «защищены», т.е. не взаимодействуют с другими лигандами.

Супрамакроцикл с квадратной геометрией $[Pd(en).(4,4'-bipy)]_4^{8+}$ (18) был синтезирован⁸² по реакции между дитопным нехелатирующим лигандом 4,4'-бипиридил и кинетически лабильным комплексом $Pd(en)(NO_3)_2$. Лиганд 4,4'-бипу замещает нитрат-анионы в *транс*-позициях по отношению к атомам N этилендиамина и образует связи с двумя катионами.

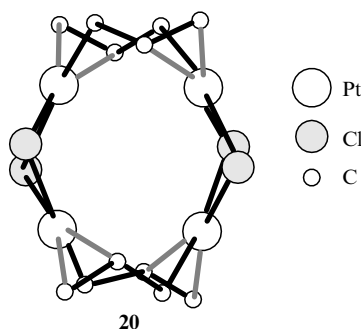


Этот метод синтеза — самосборка защищенных в *цис*-позициях комплексов Pd^{2+} , Pt^{2+} и других металлов — анализируется во многих публикациях по СМЦ,^{6, 8, 12, 14, 18, 39} так как он позволяет синтезировать СМЦ с разными связями — от сильных координационных М—N, М—O, М—C, М—P, М—Cl до слабых межмолекулярных $M \cdots M$ и водородных связей. Однако, по мнению автора обзора¹⁴, в идейном плане работы^{9, 82} не являются пионерскими: десятью годами ранее на основе такой же идеи (использование *цис*-экранирующих лигандов) были получены первые квадратные СМЦ 19 в реакциях $M(CO)_6$ ($M = Cr, Mo, W$) с дитопными донорными лигандами $P(OCH_2)_3P$.⁸¹



$M = Cr, Mo, W$.

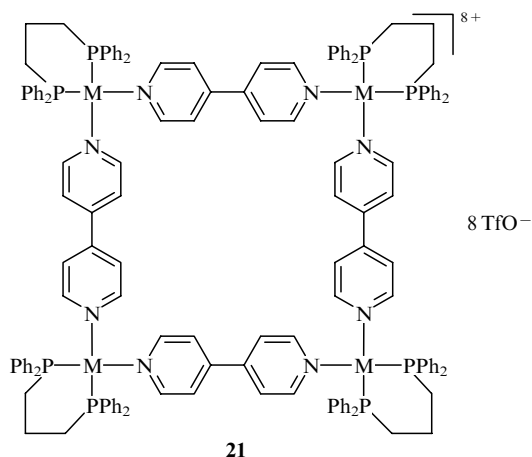
Еще ранее был изучен широкий класс металлациклов Pd и Pt в твердом состоянии, например хлорид аллилплатины $[(\pi-C_3H_5)PtCl]_4$ (20).¹⁴⁴ В твердом состоянии в тетрамере 20 каждый атом Pt координирован по π -типу связью $C \equiv C$ аллильной группировки и по σ -типу CH_2 -фрагментом другой аллильной группировки, а также двумя атомами хлора.



Мостиковые аллильные лиганды в комплексе **20** защищают *цис*-позиции, подобно лигандам *en* и *CO* в соединениях **18** и **19** соответственно. Похоже, что сама идея — защита *цис*-позиций для синтеза тетрамеров с прямоугольной или квадратной координацией — использовалась давно.⁷⁷ Атомы Pt в тетрамере **20** расположены в углах квадрата, расстояния Pt—Pt равны 3.270 и 3.235 Å, вклад связей Pt—Pt в образование тетрамера весьма существенный ($D_0(\text{Pt}—\text{Pt}) = 2 \cdot 33.3 + 2 \cdot 34.6 = 135.8$ кДж·моль⁻¹).

Можно сопоставить свойства тетрамеров **18** и **20**. Методами спектроскопии ЯМР и масс-спектрометрии подтверждено, что строение цикла **18** в растворе такое же, как и в кристаллическом состоянии (по данным РСА). Экспериментальных данных о строении тетрамера **20** в растворе нет. Длины сторон циклов **18** и **20** равны ~8 и <3 Å соответственно, причем размер первого можно варьировать. Супрамакроцикл **18** обладает способностью к молекулярному распознаванию, так как в него могут внедряться гостевые молекулы — бензол, нафталин и др.; размер цикла в тетрамере **20** слишком мал для внедрения гостевых молекул. Следует отметить разницу между Pt и Pd:⁸ Pt(*en*)(NO₃)₂ и 4,4'-*bipy* взаимодействуют с образованием смеси олигомеров, из которой при нагревании можно выделить термодинамически стабильный квадратный СМЦ. Этот эффект был объяснен тем, что связь Pd—N(*bipy*) менее прочная, чем Pt—N. Для среднестатистических расстояний $R(\text{Pd}—\text{N}) = 2.04$ и $R(\text{Pt}—\text{N}) = 2.06$ Å⁷⁷ рассчитанные нами энергии связей таковы: $D_0(\text{Pt}—\text{N}) = 274$, $D_0(\text{Pd}—\text{N}) = 238$ кДж·моль⁻¹.

В работах^{145, 146} квадратные СМЦ синтезировали из бисфосфиновых производных $[\text{M}(\text{dppp})(\text{OTf})_2]$ ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$; $\text{dppp} = \text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2$) и 4,4'-*bipy* в неводном растворителе (CH_2Cl_2). Методом спектроскопии ЯМР было доказано существование квадратного СМЦ $[\text{M}(\text{dppp})(4,4'\text{-bipy})_4(\text{OTf})_8]$ (**21**). Авторы исследования отмечают поразительный факт: даже при 100-кратном избытке лиганда 4,4'-*bipy* в растворе образуются только квадратные СМЦ **21**, т.е. не удается выделить фрагмент, соответствующий, например, стороне или углу СМЦ.



M = Pd, Pt.

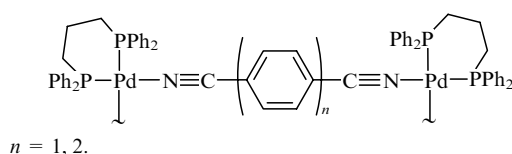
Исследования твердого соединения **21** для $\text{M} = \text{Pt}$ показали, что сторона квадрата равна 11.2, а диагональ — 14.3 Å. Ионы Pt^{2+} имеют КЧ 4: каждый ион Pt^{2+} связан с двумя атомами P от лиганда *dppp* и двумя атомами N от двух лигандов 4,4'-*bipy*. Валентные углы N—Pt—N равны 84°, а углы P—Pt—P близки к 90°, так что цикл в целом существенно неплоский. Авторы работы¹⁴⁵ полагают, что стабильность данного СМЦ связана с сильным π-стэкинг-взаимодействием между лигандами, а именно между π-электронами фенильных циклов хелатирующих бисфосфиновых лигандов и π-электронами одного из циклов бипиридила. Если бы такое взаимодействие обуславливало стабильность СМЦ **21**, эффект должен был проявиться в межатомных расстояниях в квадратных СМЦ по сравнению с изученными ранее⁷⁷ комплексными соединениями Pt^{2+} и Pd^{2+} . Наш анализ структурных данных из работ^{8, 9, 14, 77, 145} показывает, что в пределах погрешности измерений в фосфиновых и пиридиновых комплексных соединениях, а также в квадратных СМЦ **21** расстояния $\text{M}^{2+}—\text{N}$, $\text{M}^{2+}—\text{P}$ ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$) не различаются. Так, в $\text{Pd}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2](\text{SCN})_2$ измеренные⁷⁷ $R(\text{Pd}—\text{P}) = 2.245–2.260$ Å, тогда как в СМЦ **21** расстояния $R(\text{Pt}—\text{P}) = 2.23–2.25$ Å.¹⁴⁵ В ранней литературе⁷⁷ приводятся средние значения $R(\text{Pt}—\text{N})$ и $R(\text{Pd}—\text{N})$ в пиридиновых соединениях Pt^{2+} и Pd^{2+} 2.02–2.06 Å, а в СМЦ $R(\text{Pt}—\text{N})$ равны 2.03–2.07 Å.^{8, 9, 14, 145} Таким образом, предположение о стабилизации СМЦ за счет π–π-взаимодействия между лигандами не подтверждается.

Были получены¹⁴⁵ аналогичные квадратные СМЦ на основе *цис*-фосфиновых производных: $[\text{M}(\text{PET}_3)_2\text{X}_4](\text{OTf})_8$ ($\text{M} = \text{Pd}^{2+}, \text{Pt}^{2+}$; X — 4,4'-*bipy*, 2,7-диазапирен и др.). Для всех рассмотренных выше квадратных СМЦ *цис*-положения в исходных комплексах (т.е. вершины квадратов) защищены бидентатными лигандами *en*, *dppp* или монодентатными PET_3 , образующими прочные связи M—P. Нейтральные фосфины являются сильными донорами электронов, поэтому при их взаимодействии с металлом происходит значительный перенос заряда.³⁷ В исходных комплексах MA_2X_2 ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$; A = PET_3 ; X — анион) расстояния $R(\text{Pt}—\text{P})$ и $R(\text{Pd}—\text{P})$ варьируются в интервале 2.22–2.34 Å.⁷⁷ По нашим оценкам, энергия связей M—P достаточно велика ($D(\text{M}—\text{P}) = 415–358$ кДж·моль⁻¹); фосфиновые лиганды защищают *цис*-позиции структурных блоков термодинамически, стабилизируя СМЦ за счет большого вклада энергии взаимодействия M— PET_3 и M— PPh_2 . Но лиганды PPh_2 защищают *цис*-позиции и стерически, что открывает широкие возможности для синтеза СМЦ с их использованием.^{8, 14, 39}

Если группы, экранирующие *цис*-позиции, отсутствуют, могут образоваться квадратно-координированные СМП, как, например, при взаимодействии $\text{Co}(\text{NCS})_2$ и 4,4'-*bipy*.¹⁴⁷

Хотя в свойствах многих СМЦ палладия и платины проявляется значительное сходство, еще раз отметим различие в механизме самоорганизации: при одних и тех же условиях образуются квадратные СМЦ палладия, но смесь олигомеров платины, поскольку связи Pd—N слабее, чем связи Pt—N, и более лабильны в процессах самосборки в СМЦ.⁸

При взаимодействии $[\text{Pd}(\text{dppp})(\text{OTf})_2]$ с *p*-NC(C₆H₄)_nCN-*p* ($n = 1$ — dcp; $n = 2$ — dcdp) в CH_2Cl_2 образуются квадратные СМЦ $[\text{Pd}(\text{dppp})(\text{dcp})_4(\text{OTf})_8]$ (**21a**) и $[\text{Pd}(\text{dppp})(\text{dcdp})_4(\text{OTf})_8]$ (**21b**), стороны которых можно представить так:



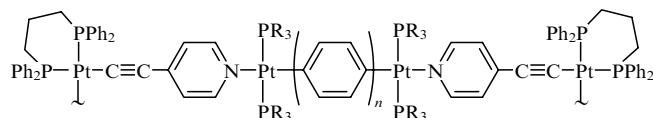
$n = 1, 2$.

Таким образом, хотя за последние годы синтезировано много гомоядерных и гетероядерных СМЦ на основе комплексов почти всех d-элементов, азотсодержащие СМЦ с

Pt^{2+} и Pd^{2+} наиболее многочисленны. Тому есть ряд причин. Ионы Pt^{2+} и Pd^{2+} относятся к мягким кислотам, и атом азота как более мягкий лиганд по сравнению с атомом кислорода образует с ними многочисленные комплексы, что не столь характерно для других d-элементов. Энергии связей $\text{Pd}-\text{N}$ и $\text{Pt}-\text{N}$ больше, чем энергии связей $\text{Pd}-\text{O}$ и $\text{Pt}-\text{O}$. Это важнейший термодинамический фактор, влияющий на процесс самосборки. В качестве иллюстрации можно сравнить энергии связей $\text{Pd}-\text{N}$ и $\text{Pd}-\text{O}$ при стандартных значениях межатомных расстояний $R(\text{Pd}-\text{O}) = 2.0$ и $R(\text{Pd}-\text{N}) = 2.05 \text{ \AA}$.⁷⁷ Рассчитанные значения энергий следующие: $D_0(\text{Pd}-\text{N}) = 243.4$, $D_0(\text{Pd}-\text{O}) = 191.6 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, так что выигрыш в энергии за счет образования двух связей $\text{Pd}-\text{N}$ вместо двух связей $\text{Pd}-\text{O}$ существенный ($\delta D_0 = 2(D_0(\text{Pd}-\text{N}) - D_0(\text{Pd}-\text{O})) = 2(243.4 - 191.6) = 85.6 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$).

На термодинамику процесса самоорганизации существенное влияние оказывает растворитель. Образование комплексов d-элементов и лантанидов в водных растворах протекает с энтропийным контролем, а в неводных — с энтальпийным.^{26, 121} Без экспериментальных данных нельзя сказать, будет ли это справедливо для самосборки СМЦ из комплексов. Выдвигаются разные гипотезы по термодинамике самосборки СМЦ; отмечается,³⁹ что образование циклических структур по сравнению с линейными предпочтительнее с точки зрения энтальпии; в то же время формирование малых циклов по сравнению с большими предпочтительнее (при низких концентрациях) с точки зрения энтропии.^{126, 127}

В настоящее время уже синтезированы квадратные СМЦ нанометрового размера.^{8, 111} Так, при добавлении раствора $\text{cis}-(\text{dppp})\text{Pt}\{\text{C}\equiv\text{C}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-4)\}_2$ в CD_2Cl_2 к твердым бистрифлатам $\text{TfOPt}(\text{PR}_3)_2(p\text{-C}_6\text{H}_4)_n\text{Pt}(\text{PR}_3)_2\text{OTf}$ получены квадратные СМЦ разного размера, сторону которых можно представить формулой



$R = \text{Et}; n = 1, 2; R = \text{Ph}; n = 2, 3.$

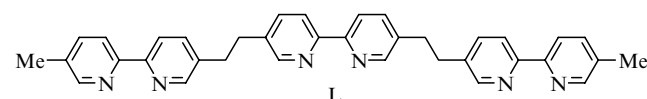
В таком наноквадрате 12 ионов платины; на каждой стороне квадрата 4 иона, причем 2 из них общие для двух сторон. В целом методология синтеза та же самая, что и для описанных ранее менее крупных СМЦ (18, 21 и др.): защита ионов металла в *cis*-положениях. Вычисленная диагональ квадрата составляет $\sim 36 \text{ \AA}$.⁸

Подобные наноквадраты перспективны для создания молекулярных переключателей и молекулярных машин. Другая возможность — использование магнитных свойств таких СМЦ. Эти макроциклы принадлежат к категории ультратонких частиц с размером от 3.4 до 4.8 нм по диагонали. Известно, что нанесенные на подложку наночастицы могут образовывать упорядоченные одно-, двух- и трехмерные структуры,²³ которые находят применение благодаря возможности магнитных переходов (парамагнетик — ферромагнетик — антиферромагнетик) или фазовых переходов металл — диэлектрик.⁷⁶

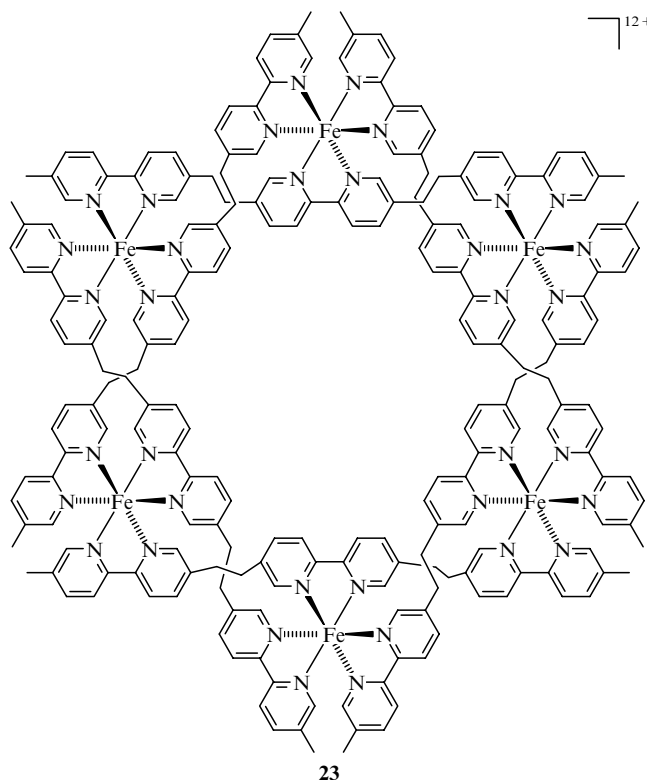
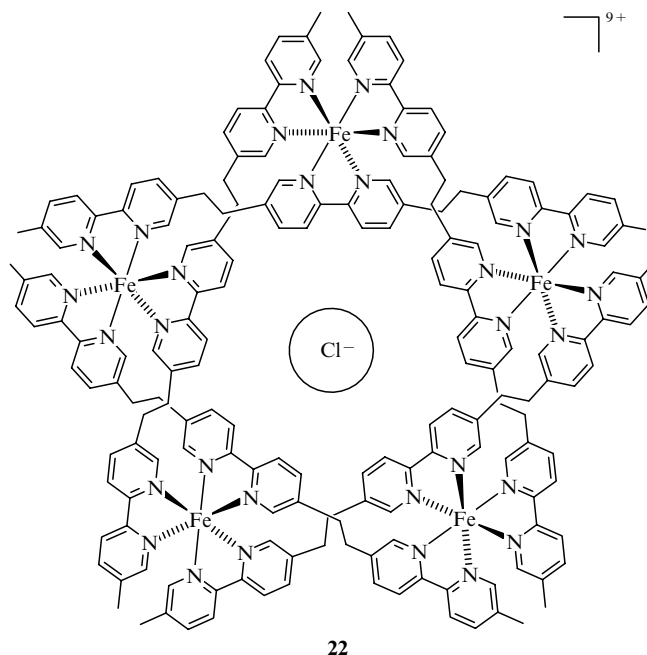
г. Многоугольные супрамакроциклы и трехмерные структурные мотивы

Супрамакроциклы с пентагональной и гексагональной геометрией. Первые СМЦ, имеющие пятиугольную и шестиугольную геометрии, были получены Леном^{148, 149} в этиленгликоле

при использовании соответственно FeCl_2 или FeSO_4 в присутствии NH_4PF_6 и лиганда L.



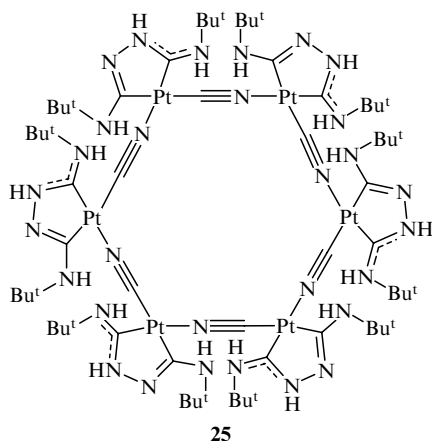
Это спиральные СМЦ $\{[\text{FeL}_5\text{Cl}](\text{PF}_6)_9$ (22) и $[\text{FeL}_6](\text{PF}_6)_{12}$ (23). В соединении 22 ион Cl^- находится в полости СМЦ. По аналогии с СМЦ 22 было получено соединение $\{[\text{NiL}_5\text{Cl}](\text{PF}_6)_9$ (24).³⁹



Авторы работы¹⁴⁸ отмечают, что внутренняя полость СМА 22 имеет радиус $1.75 \text{ \AA}$. Размер иона Cl^- (ионный

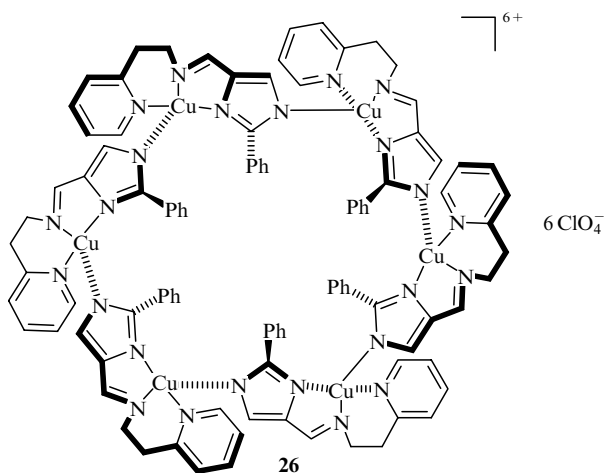
радиус $1.7 \text{ \AA}$) позволяет ему разместиться в полости, а прочное связывание объясняется высоким положительным зарядом СМА. В то же время при использовании FeSO_4 образуется более крупный шестичленный СМА, не содержащий аниона. Аналогичные СМА были синтезированы с $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$ и FeSiF_6 . При использовании FeBr_2 получили приблизительно эквимолярную смесь пяти- и шестичленных СМА. Таким образом, был сделан вывод, что на структуру СМА влияет размер, а не заряд противоиона. Однако вопрос о механизме этого влияния остается открытым: служит ли анион темплатом при сборке СМА или благодаря обратимости процесса самоассоциации образуются ансамбли, способные как рецепторы прочно связывать присутствующий анион (субстрат).

С использованием реагентов K_2PtCl_4 , H_2NNH_2 и Bu^tNC в водном растворе синтезирован СМЦ **25**.¹¹² Он обладает люминесцентными свойствами: в видимой области наблюдается интенсивная полоса 356 нм , отнесенная к переходу с переносом заряда $\text{Pt} \rightarrow \pi(\text{карбен})$. Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что СМЦ имеет неплоское строение, его конформация напоминает конформацию «кресло». Углы $\text{CN}-\text{Pt}-\text{CN}$ равны 92.4° , а фрагменты $\text{Pt}-\text{N} \equiv \text{C}$ и $\text{Pt}-\text{C} \equiv \text{N}$ почти линейные (угол 174°).



25

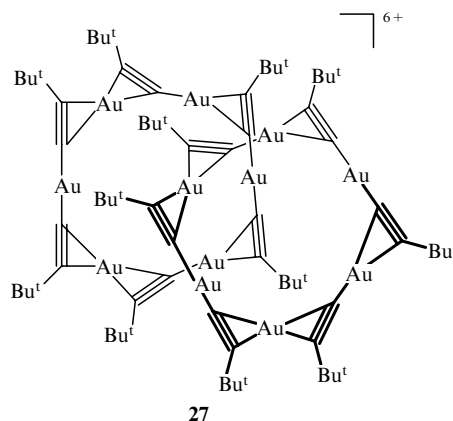
Синтезированы шестигульные СМЦ и других металлов. Соединение $[\text{CuL}]_6(\text{ClO}_4)_6$ (**26**) получено¹³⁵ путем депротонирования комплекса $\text{Cu}(\text{HL})(\text{ClO}_4)_2$, где HL — *N*-(2-фенил-имидазол-4-илметилидин)-2-аминоэтилпиридин, под действием триэтиламина.



26

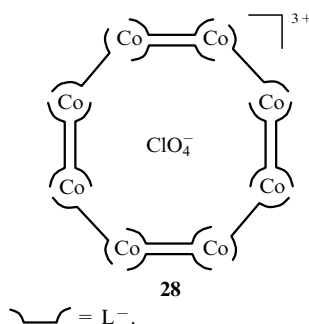
При взаимодействии $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]\text{BF}_4$ с $\text{Bu}^t\text{C} \equiv \text{CH}$ в ацетонитриле был выделен комплекс $\{[\text{Au}(\text{C} \equiv \text{CBu}^t)]_6\}$ (**27**).¹⁵⁰ Установлено, что это соединение является катенаном,

состоящим из двух продетых друг в друга шестичленных СМЦ; каждый СМЦ содержит 6 ионов Au^+ и 6 ацетиленовых групп. В пределах каждого цикла ионы металла образуют плоский шестигульник, в котором расстояния $R(\text{Au}-\text{Au})$ равны $3.30-3.36 \text{ \AA}$. Хотя эти расстояния больше, чем в металлическом золоте ($2.88 \text{ \AA}$), взаимодействия $\text{Au}-\text{Au}$ определяют стабильность данного СМЦ. Энергия шести связей $\text{Au}-\text{Au}$ (при среднем значении $R(\text{Au}-\text{Au}) = 3.33 \text{ \AA}$) составляет $D_0(\text{Au}-\text{Au}) = 6 \cdot 26 = 156 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.



27

Восьмиугольные супрамакроциклы. При взаимодействии $[\text{Co}(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ с солью KL (L — бис[3-(2-пиридил)пиразол-1-ил]дигидроборат) в MeOH с добавлением KPF_6 или NaClO_4 для осаждения синтезированы¹⁵¹ СМЦ, содержащие 8 катионов Co^{2+} , 12 мостиковых лигандов L^- и анион PF_6^- или ClO_4^- : $[\text{M}_8\text{L}_{12}\text{A}]^{3+}(\text{A}^-)_3$, $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$; $\text{A} = \text{ClO}_4, \text{PF}_6$. Лиганд $\text{L} = \text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2-\text{BH}_2-\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ является мостиковым между соседними ионами Co^{2+} . Методами масс-спектрометрии в растворе (в MeOH) и рентгеноструктурного анализа в твердом состоянии установлено, что один анион находится в полости СМЦ $[\text{Co}_8\text{L}_{12}(\text{ClO}_4)]^{3+}(\text{ClO}_4^-)_3$ (**28**). Катионы $[\text{M}_8\text{L}_{12}]^{4+}$ без аниона в полости не обнаружены; таким образом, анион стабилизирует восьмичленное кольцо и, по-видимому, контролирует его размер. Мы приводим нашу интерпретацию этого эффекта на основе термодинамики образования аниона в растворе. Прежде всего отметим, что в шестигульном СМЦ **26** меньшего размера анион ClO_4^- не внедряется в полость, т.е. размерный эффект в случае СМЦ **26** и **28** имеет значение.



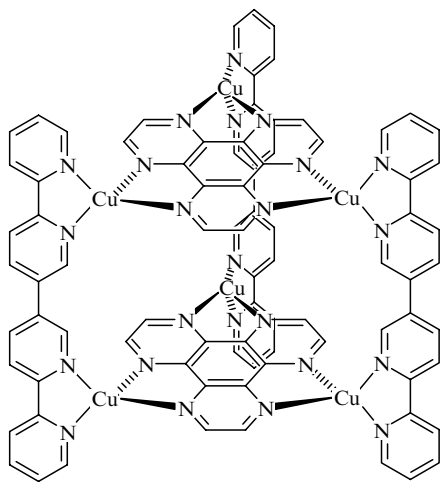
28

$\text{---} = \text{L}^-$.

В то же время известно, что термодинамика образования анионов влияет на их внешне- или внутрисферную координацию. Так, стандартные свободные энергии образования¹²¹ $\Delta G_f^\circ(\text{ClO}_4^-)_{\text{aq}} = -163.5$ и $\Delta G_f^\circ(\text{Cl}^-)_{\text{aq}} = -164.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ близки, но координация аниона ClO_4^- , как правило, внешне-сферная, а иона Cl^- — как внешне-, так и внутрисферная. Стандартная энтропия образования аниона ClO_4^- в водном или спиртовом растворах положительная и большая, а иона Cl^- — отрицательная ($\Delta S_f^\circ(\text{ClO}_4^-)_{\text{aq}} = +118.7$, $\Delta S_f^\circ(\text{Cl}^-)_{\text{aq}} = -8.7 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). Таким образом, энтропийный фак-

тор в основном определяет внешнесферную координацию аниона ClO_4^- , поскольку внутрисферная координация — энтропийно невыгодный процесс. Для внедрения в СМЦ анион ClO_4^- должен стабилизироваться за счет выигрыша в энтальпии, т.е. образования прочных связей с атомами СМЦ, чтобы компенсировать как энтропийные, так и энтальпийные затраты. По-видимому, именно это и происходит в СМЦ **28**, в котором ClO_4^- прочно связан с атомами восьмичленного кольца,⁸ а размерный эффект позволяет аниону внедриться в полость. В работах^{148, 151} изучалась возможность внедрения анионов SO_4^{2-} , Cl^- , ClO_4^- с позиций размерного эффекта. Однако следует учесть, что термодинамика их внедрения в СМЦ принципиально разная вследствие разной термодинамики их образования в растворах. Так, значения $\Delta S_f^\circ(\text{SO}_4^{2-})_{\text{aq}} = -112.2$ и $\Delta S_f^\circ(\text{ClO}_4^-)_{\text{aq}} = +118.7$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹ близки по абсолютной величине, но имеют противоположные знаки. Внедрение $(\text{SO}_4^{2-})_{\text{aq}}$ в СМЦ энтропийно выгодный процесс, но энтальпийные затраты велики, так как $\Delta H_f^\circ(\text{SO}_4^{2-})_{\text{aq}} = -875.9$ кДж·моль⁻¹. Анион $(\text{ClO}_4^-)_{\text{aq}}$ имеет максимальное значение энтропии образования, а ион $(\text{SO}_4^{2-})_{\text{aq}}$ — минимальное значение энтальпии образования. Следовательно, чтобы превысить энтальпийные издержки при внедрении SO_4^{2-} , надо подобрать соответствующий СМЦ с очень прочными связями между его атомами и внедренным анионом SO_4^{2-} .

Наряду с двумерными СМЦ получены трехмерные СМА, имеющие тетраэдрическую,¹⁵² призматическую⁹¹ или цилиндрическую^{28, 98} геометрию. Например, СМА **29** был синтезирован при взаимодействии $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{BF}_4$ с гексафенилгексаазатрифениленом и терпиридином в хлороформе.⁹⁸ Структура данного СМА установлена методом рентгеноструктурного анализа. Введением в терпиридин разных фрагментов (ацетилена, бензола и др.) можно увеличить высоту СМА **29** до 33 Å.⁷⁸



29 (фенильные группы опущены для ясности)

В заключение этого раздела отметим, что соединения Pt^{4+} и Pd^{4+} тоже могли бы использоваться в СМХ. Однако стратегия для получения СМА в этом случае должна быть совершенно другой. Стереохимия таких соединений, например R_3PtX ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$; $\text{X} = \text{OH}, \text{Cl}, \text{I}$), показывает,¹⁴⁴ что группировки PtR_3^+ стремятся иметь пирамидальное строение, а Pt^{4+} — октаэдрическое. В результате образуются соединения с кубановой структурой, основу которой составляет куб с чередующимися по вершинам ионами Pt^{4+} и X^- . В таких системах расстояния $R(\text{Pt} - \text{Pt})$ варьируются от 3.41 (Me_3PtOH) до 3.90 Å (Me_3PtI , Et_3PtCl), так что вклад в энтальпийную стабилизацию составляет от $D_0(\text{Pt} - \text{Pt}) = 4 \cdot 28.7 = 114.8$ до $D_0(\text{Pt} - \text{Pt}) = 4 \cdot 17.8 = 71.2$ кДж·моль⁻¹.

Из-за конкуренции между стремлением PtR_3^+ к пирамидальной координации, а Pt^{4+} — к октаэдрической координации в зависимости от количества и координационной емкости присутствующих в растворе анионов и полярных молекул могут получаться как олигомеры, так и СМЦ.

4. Термодинамические факторы при образовании супрамакроциклов

Роль термодинамических факторов при образовании СМЦ рассматривалась в ряде работ.^{8, 39, 50, 71, 126, 128} Как отмечалось выше, предложено^{8, 39, 71} несколько механизмов образования супрасистем, в той или иной степени отражающих термодинамику самосборки: термодинамический, кинетически управляемый или необратимый, с участием вспомогательного реагента, направляемый и др. При термодинамическом механизме самосборки в растворе достигается термодинамическое равновесие между исходными реагентами и одним, термодинамически наиболее стабильным, продуктом в смеси. Термодинамически нестабильные продукты диссоциируют или образуются в небольшом количестве по сравнению с основным продуктом. Самоорганизация структурных блоков в СМЦ или в линейный олигомер уменьшает беспорядок в системе и, следовательно, приводит к отрицательному изменению энтропии, которое может компенсироваться энтальпийным эффектом. В обзоре⁸ было высказано предположение, что и энтальпийные, и энтропийные изменения способствуют процессу самосборки СМЦ. Выше на многих примерах было показано, что связи металл–металл в СМЦ вносят существенный вклад в энтальпию образования СМЦ.

Термодинамические параметры процесса самосборки в значительной степени зависят от свойств растворителя.¹²⁴ Экспериментально установлено, что при образовании комплексов Ln^{3+} и An^{3+} в ацетонитриле наблюдаются следующие соотношения между энтальпийным и энтропийным вкладами в свободную энергию:^{153–155}

$$\Delta S^\circ < 0, \Delta H^\circ < 0, |T\Delta S^\circ| < |\Delta H^\circ|.$$

Однако в воде при образовании комплексов Ln^{3+} и An^{3+} с разнообразными *N*- и *O*-донорными лигандами наблюдаются другие соотношения:^{125, 156}

$$\Delta S^\circ > 0, \Delta H^\circ < 0, T\Delta S^\circ > |\Delta H^\circ|.$$

Так, в воде процесс самосборки $3 \text{Ln}^{3+} + 2 \text{L}$ в СМЦ **17** с треугольной структурой является энтропийным, т.е. таким же, как и образование комплексов Ln^{3+} и An^{3+} (см.¹⁵⁶). Однако неясно, можно ли распространить этот вывод на образование СМЦ с другими металлами и иной геометрией (например, квадратной), а также в других растворителях.

В процессах самоорганизации часто используются хелатирующие *n*-дентатные лиганды. В СМЦ **17** лиганд гексадентатный ($n = 6$); два лиганда образуют единую электронную систему, поэтому для двух хелатирующих лигандов получаем $n = 12$. Предположим, что изменение энтропии при самоорганизации обусловлено хелатным эффектом. Изменение энтропии за счет хелатного эффекта определяется¹⁵⁶ уравнением

$$\Delta S^\circ = R(n - 1) \ln M = 367 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1},$$

R — универсальная газовая постоянная, M — моляльность воды. Изменение ΔS° при образовании СМЦ **17** составляет¹²⁴ от 329 (La) до 442 Дж·моль⁻¹·К⁻¹ (Lu). С учетом погрешности в $\Delta S^\circ \pm 25$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹ среднее значение энтропии самоорганизации для СМЦ **17** равно¹²⁴ $\Delta S^\circ = 408$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹; данная величина находится в согласии с оценкой $\Delta S^\circ = 367 \pm 50$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹ в рамках модели хелатирования.

Роль растворителя чрезвычайно важна и при комплексообразовании, и при самосборке: свободная энергия образования СМЦ $17 \Delta G_f^\circ$ коррелирует со свободной энергией образования акваионов $3 \Delta G_f^\circ(\text{Ln}^{3+}_{\text{aq}})$; поэтому по известным значениям $\Delta G_f^\circ(\text{Ln}^{3+}_{\text{aq}})$ и $\Delta G_f^\circ(\text{An}^{3+}_{\text{aq}})$ и измеренным величинам $\Delta G_f^\circ(17)$ можно оценить стандартную свободную энергию образования аналогичных СМЦ с другими металлами и, следовательно, изменения свободной энергии ΔG° для соответствующих реакций самосборки:

Ln	Eu	Pu	Am	Cm
$\Delta G^\circ, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	104	83.6	93.3	90.0

Важнейшая проблема в технологии радиоактивных элементов — разделение Eu^{3+} , Am^{3+} и Cm^{3+} . Полученные значения $\delta \Delta G^\circ(\text{Eu} - \text{Am}) = 10.7$ и $\delta \Delta G^\circ(\text{Eu} - \text{Cm}) = 14.0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ показывают, что с использованием СМЦ можно достичь высокой селективности при разделении ионов Ln^{3+} и An^{3+} .

Свойства растворителей (диэлектрическая проницаемость, поляризуемость, способность к образованию водородных связей, вязкость) определяют мягкость или жесткость растворителя.^{44, 156} Совокупность этих свойств позволяет предсказать, что в воде процесс самосборки с участием жестких катионов Ln^{3+} является энтропийным, в ацетонитриле и пиридине — энтальпийным, в октаноле — скорее энтальпийным и т.д. Кроме того, показано,¹²⁴ что ΔG° и отношение $\Delta S^\circ/\Delta H^\circ$ при самоорганизации зависят от свойств катионов. Несомненно, влияние растворителей на термодинамику самосборки соединений мягких M^+ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}, \text{Tl}, \text{Hg}$), M^{2+} ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Cd}, \text{Hg}$) и жестких (Ln^{3+} , An^{3+}) катионов должно различаться. И даже среди одного семейства (мягких или жестких катионов) отношение $\Delta S^\circ/\Delta H^\circ$ будет существенно зависеть от десольватации данного катиона. Десять лет назад для расчета ΔG° процесса самоорганизации еще использовались двухпараметрические модели,¹⁵⁷ определяющие донорные (C_D) и акцепторные (C_A) свойства взаимодействующих льюисовских кислот и оснований

$$\Delta G^\circ = \text{const } C_D C_A.$$

По мере накопления новых данных стало ясно, что такие упрощенные модели не передают ни количественных, ни качественных закономерностей термодинамики формирования СМА.

V. Термодинамические свойства макроциклических комплексов в растворе

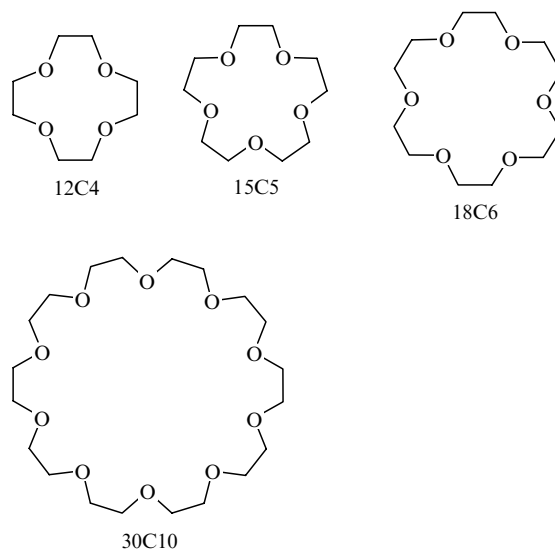
Среди макроциклических лигандов наиболее изучены краун-эфиры, криптанты, сферанды, каликсарены и их производные.^{1, 2, 7, 128, 158–161} Успехи в области синтеза МК щелочных и щелочноземельных металлов^{1, 2, 7, 159–162} стимулировали развитие аналогичных исследований лантанидов.^{27, 128, 161, 162} Особый интерес к данной области связан с широким применением лантанидов в катализе, в производстве стекла, керамики, оптических и электронных устройств, в ядерной энергетике (в процессах разделения), биологии и медицине.

По поводу стабильности комплексов Ln с краун-эфирами, содержащими 4, 5, 6 и 10 атомов кислорода, отмечалось,¹⁶² что графики зависимостей $\lg \beta$ от $R_{\text{ion}}^{-1}(\text{Ln})$ не демонстрируют никакой общей закономерности: одни проходят через экстремум, а другие монотонно снижаются или возрастают, что отражает сложный баланс между такими параметрами, как ионный диаметр и размер полости лиганда. Хотя идея размерного соответствия не потеряла своей важности при анализе селективности комплексообразования макроциклических лигандов со щелочными и щелочноземельными металлами, экспериментальные данные убеждают, что такие свойства катионов, как параметры

процесса десольватации и способность акцептировать электронную плотность, оказывают существенное влияние на термодинамические свойства МК.

1. Размерная селективность макроциклических лигандов по отношению к катионам

Установлено, что важным фактором, определяющим селективность комплексообразования краун-эфирами 12-краун-4 (12C4), 15-краун-5 (15C5), 18-краун-6 (18C6), 21-краун-7 (21C7), 30-краун-10 (30C10) в растворе, является соотношение



размера катиона и полости ($R_{\text{ion}}/R_c = r$). В работе¹⁶² измерены константы устойчивости $\lg \beta_1$ комплексов трехвалентных лантанидов с рядом краун-эфиров в пропиленкарбонате (ПК) и проведена статистическая обработка значений $\lg \beta_1$ в зависимости от r :

Краун-эфир	21C7	18C6	15C5	12C4
$\lg \beta_1(\text{La} - \text{Lu})$	5.0–7.5	7.0–9.0	6.0–7.5	5.0–5.5
r	0.6–0.75	0.75–0.95	1.20–1.40	1.70–2.0

Значения $\lg \beta_1$ максимальны для комплексов с краун-эфиром 18C6. При значениях $r \ll 1$ или $r \gg 1$ стабильность комплексов уменьшается. Для комплексов легких лантанидов с 18C6 $r \approx 1$, что объясняет их большую устойчивость по сравнению с комплексами тяжелых лантанидов. Уменьшение $\lg \beta_1$ комплексов с этим краун-эфиром в метаноле¹⁶⁰ с увеличением $Z(\text{Ln})$ от La до Eu тоже можно было бы объяснить лучшим соответствием между R_{ion} и R_c . Казалось бы, таким образом можно интерпретировать и закономерность в изменении $\lg \beta_1$ при комплексообразовании щелочных металлов с краун-эфирами, однако при переходе от Na^+ к Cs^+ ионный радиус увеличивается в 1.6 раза, а от La^{3+} к Lu^{3+} — только в 1.2 раза. Это приводит к необходимости существенной предорганизации макроциклических лигандов при взаимодействии с M^+ : в комплексах с краун-эфиром 18C6 катион K^+ находится в плоскости молекулы лиганда с симметрией D_{3d} , а крупный ион Cs^+ выходит из ее плоскости. В то же время ион Na^+ слишком мал для большого цикла, поэтому симметрия последнего сильно искажается по сравнению с D_{3d} .

Важную роль при комплексообразовании играют энтальпия десольватации (ΔH_h) катионов и электроотрицательность. Сравним две пары ионов — $\text{Sr}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$ и Rb^+/Tl^+ , — которые имеют близкие ΔH_h , R_{ion} и близкие

энтальпии комплексообразования с краун-эфиром 18C6 ($\Delta H(18C6)$):

Sr^{2+} и Pb^{2+} :

$$\Delta H_h = -1521 \text{ и } -1556 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}; R_{\text{ion}} = 1.18 \text{ и } 1.19 \text{ \AA},$$

$$\Delta H(18C6) = -15.1 \text{ и } -21.8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1};$$

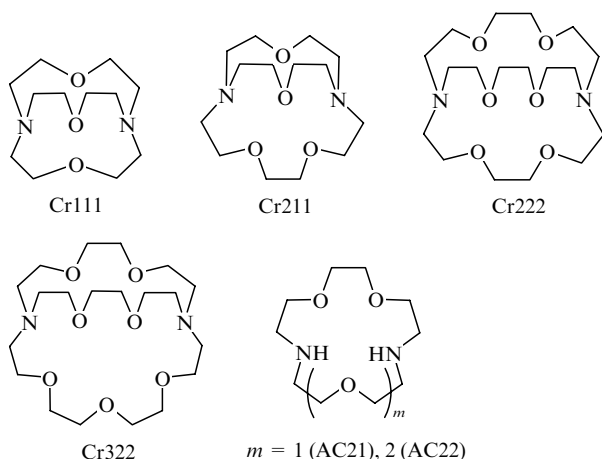
Rb^+ и Tl^+ :

$$\Delta H_h = -339 \text{ и } -364 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}; R_{\text{ion}} = 1.52 \text{ и } 1.50 \text{ \AA},$$

$$\Delta H(18C6) = -15.9 \text{ и } -18.4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Бóльшие по модулю отрицательные значения $\Delta H(18C6)$ для Pb^{2+} и Tl^+ авторы книги¹⁵⁶ объясняют более высокой электроотрицательностью Pb (1.8) и Tl (1.8) по сравнению со Sr (1.0) и Rb (0.8); по-видимому, 5d-АО свинца и таллия принимают участие в образовании связей с атомами макроциклического лиганда, что приводит к более экзотермическим реакциям комплексообразования.

Считается,¹⁵⁶ что в случае криптандов принцип размерного соответствия оправдывает себя лучше, чем для краун-эфиров и тетраазамакроциклов, что отражается на константах устойчивости $\lg K_{211}$, $\lg K_{222}$, $\lg K_{322}$.



Наибольшая стабильность достигается с катионами меньших размеров, которые умещаются в малых полостях:

$$Li^+: R_{\text{ion}} = 0.675 \text{ \AA}, \lg K_{211} > \lg K_{221};$$

$$Na^+: R_{\text{ion}} = 1.0 \text{ \AA}, \lg K_{211} < \lg K_{221} > \lg K_{222} < \lg K_{322};$$

$$K^+: R_{\text{ion}} = 1.376 \text{ \AA}, \lg K_{221} < \lg K_{222} > \lg K_{322};$$

$$Ca^{2+}: R_{\text{ion}} = 0.72 \text{ \AA}, \lg K_{211} < \lg K_{221} > \lg K_{222} < \lg K_{322};$$

$$Ba^{2+}: R_{\text{ion}} = 1.389 \text{ \AA}, \lg K_{221} < \lg K_{222} > \lg K_{322} < \lg K_{332}.$$

Причина кроется в более высокой жесткости криптандов Cr111–Cr322 и более высоком уровне предорганизации по сравнению с краун-эфирами.

2. Влияние энергии переноса заряда от лиганда к катиону на стабильность макроциклических комплексов

Можно предположить, что взаимодействие макроциклических лигандов (криптанов и азакраун-эфиров, АС) с ионами Ln^{3+} происходит посредством передачи электронной плотности с атомов О и N лигандов на катионы. Чем больше акцепторная способность катиона и чем меньше энергия переноса электрона с занятых МО лигандов на свободные или частично занятые 4f-АО катиона, тем стабильнее комплекс. Если эта гипотеза справедлива, то энергии переноса заряда $\Delta E[2p(O) \rightarrow 4f(Ln^{3+})]$ и $\Delta E[2p(N) \rightarrow 4f(Ln^{3+})]$ должны коррелировать с $\lg \beta [Ln(Cr221)]^{3+}$ и $\lg \beta [Ln(AC21)]^{3+}$.

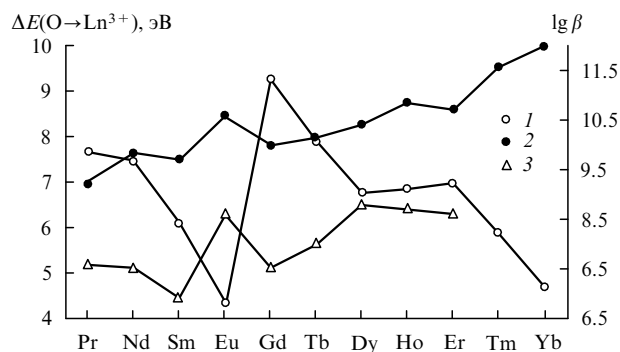


Рис. 2. Энергии переноса заряда с атомов кислорода на 4f-АО Ln^{3+} в комплексах ионов Ln^{3+} (1), константы устойчивости комплексов с криптаном Cr221 (2) и азакраун-эфиром AC21 (3) в MeOH.

Величины $\Delta E[2p(O) \rightarrow 4f(Ln^{3+})]$ измерены для многих комплексов и систематизированы,^{29,35} тогда как данные по значениям $\Delta E[2p(N) \rightarrow 4f(Ln^{3+})]$ отсутствуют. На рис. 2 сравниваются закономерности в изменении $\Delta E[2p(O) \rightarrow 4f(Ln^{3+})]$ ³⁵ и $\lg \beta [Ln(Cr221)]^{3+}$ или $\lg \beta [Ln(AC21)]^{3+}$ (см.¹⁶¹). Видно, что в первой половине ряда при переходе от Pr к Eu стабильность комплексов $[Ln(Cr221)]^{3+}$ увеличивается в соответствии с уменьшением $\Delta E[2p(O) \rightarrow 4f(Ln^{3+})]$, т.е. с увеличением акцепторной способности катиона. Экстремальные значения $\lg \beta [Eu(Cr221)]^{3+}$ и $\lg \beta [Eu(AC21)]^{3+}$ соответствуют экстремально низкому значению $\Delta E[2p(O) \rightarrow 4f(Eu^{3+})]$. Не вызывает сомнения антибатное изменение $\lg \beta [Ln(Cr221)]^{3+}$ и $\Delta E[2p(O) \rightarrow 4f(Eu^{3+})]$ во второй половине ряда лантанидов от Gd до Yb. Значение $\lg \beta [Lu(Cr221)]^{3+}$ не измерено: в рамках рассматриваемой модели можно ожидать, что $\lg \beta [Lu(Cr221)]^{3+} < \lg \beta [Yb(Cr221)]^{3+}$. В заключение этого раздела отметим, что экспериментальные исследования энергий переноса заряда в МК переходных d-элементов не проводились, хотя они и могут дать прямую информацию о переносе электронной плотности с лигандов на катионы, внедренные в полости.

3. Влияние десольватации катионов на стабильность макроциклических комплексов

Стабильность криптанов лантанидов зависит от растворителя и возрастает в следующей последовательности:¹⁶¹ ДМФА < ДМСО < H₂O < MeOH < MeCN ≪ ПК. В сольватующих растворителях (ДМФА, ДМСО, H₂O, MeOH) чем меньше затраты на десольватацию, тем выше устойчивость комплексов ($\lg \beta$) (или тем больше по модулю отрицательное значение ΔG° при комплексообразовании). Свободная энергия десольватации определяется свободной энергией образования сольватированных ионов; в водном растворе значения $-\Delta G_f^\circ(Ln^{3+}_{aq})$ варьируются в интервале от 576 (Eu) до 688 кДж·моль⁻¹ (La) (см.^{125, 153–155}).

Ln	$-\Delta G_f^\circ(Ln^{3+}_{aq})$, кДж·моль ⁻¹	Ln	$-\Delta G_f^\circ(Ln^{3+}_{aq})$, кДж·моль ⁻¹
La	688	Tb	668
Ce	676	Dy	664
Pr	681	Ho	675
Nd	672	Er	673
Sm	677	Tm	671
Eu	576	Yb	639
Gd	660	Lu	677

Автор работы¹⁶¹ отмечает, что зависимости $\lg \beta[\text{Ln}(\text{Cr221})]^{3+}$ и $\lg \beta[\text{Ln}(\text{AC21})]^{3+}$ от $Z(\text{Ln})$ существенно немонотонны. Следует подчеркнуть, что в первой половине ряда в обоих случаях обнаруживается экстремум для Eu. Совершенно очевидно, что ни размер полости, ни ионные радиусы, которые являются монотонной функцией $Z(\text{Ln})$, не определяют немонотонное изменение устойчивости комплексов и наличие экстремума для Eu. Видимо, изменение значений $\lg \beta[\text{Ln}(\text{Cr221})]^{3+}$ и $\lg \beta[\text{Ln}(\text{AC21})]^{3+}$ определяется параметрами десольватации катионов. Поскольку экспериментальных данных по свободной энергии образования Ln^{3+} в MeOH нет, мы используем экспериментальные значения $\Delta G_f^\circ(\text{Ln}_{\text{aq}}^{3+})$ из работы¹²⁵. Сопоставление $|\Delta G_f^\circ(\text{Ln}_{\text{aq}}^{3+})|$ для Sm, Eu и Gd показывает, что экстремумы в зависимостях $\lg \beta[\text{Ln}(\text{Cr221})]^{3+}$ и $\lg \beta[\text{Ln}(\text{AC21})]^{3+}$, соответствующие увеличению стабильности комплексов Eu по сравнению с комплексами Sm и Gd, связаны с десольватацией катионов. Четко виден антибатный характер зависимостей $|\Delta G_f^\circ(\text{Ln}_{\text{aq}}^{3+})|$ и $\lg \beta[\text{Ln}(\text{Cr221})]^{3+}$ или $\lg \beta[\text{Ln}(\text{AC21})]^{3+}$ (см. рис. 2).

Если использовать корреляцию между $\lg \beta[\text{Ln}(\text{Cr221})]^{3+}$ и $|\Delta G_f^\circ(\text{Ln}_{\text{aq}}^{3+})|$ только для двух элементов, La и Yb, можно оценить $\lg \beta[\text{Ln}(\text{Cr221})]^{3+}$ для Ln = Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy. Разница оцененных значений с экспериментальными, составляющая ± 0.4 для $\lg \beta$ (или ~ 2.4 кДж·моль⁻¹ для ΔG°), указывает не только на качественную, но и на количественную взаимосвязь стабильности МК и энергии десольватации катионов, внедряющихся в полость. Однако значения $|\Delta G_f^\circ(\text{Ln}_{\text{aq}}^{3+})|$ для Ln = Ho (675), Er (673) и Tm (671) отличаются всего на 2 кДж·моль⁻¹ (см.¹²⁵). Это, по-видимому, меньше экспериментальной ошибки в определении $\lg \beta$, и для этих трех элементов изменения $\lg \beta$ могут определяться другими факторами.

4. Влияние растворителя на стабилизацию необычных состояний окисления лантанидов и актинидов

Энергии переноса заряда $\Delta E[2p(\text{O}) \rightarrow 4f(\text{Ln}^{3+})]$ могут служить количественной характеристикой окислительно-восстановительных потенциалов $E^\circ(3+/2+)$.^{153–155} Наименьшие значения $\Delta E[2p(\text{O}) \rightarrow 4f(\text{Ln}^{3+})]$ для европия, самария и иттербия соответствуют их наиболее стабильным двухвалентным состояниям в ряду лантанидов. Стабилизация двухвалентного состояния европия, самария и иттербия может быть достигнута при комплексообразовании с криптандами или даже коронандами¹⁶¹ в H₂O, MeOH и ДМФА. В этих растворителях восстановление криптатов и коронатов трехвалентных лантанидов наблюдается при более высоких потенциалах, чем восстановление свободных (сольватированных) катионов, что указывает на стабилизацию комплексов двухвалентных лантанидов. В MeCN и ПК никакой систематической стабилизации двухвалентного состояния не наблюдается.

В связи с этим следует отметить перспективность использования криптанов и коронандов для разделения $\text{Ln}^{2+}/\text{Ln}^{3+}$ и $\text{An}^{2+}/\text{An}^{3+}$ экстракционным методом на основе разницы в окислительно-восстановительных потенциалах $E^\circ(3+/2+)$. Выше отмечалось, что одной из сложных проблем является разделение Eu^{3+} , Am^{3+} и Cm^{3+} , которые не случайно называют «Бермудским треугольником» в экстракционной химии. Дело в том, что комплексы этих катионов в растворах имеют близкие термодинамические характеристики вследствие мало различающихся свободных энергий образования сольватированных катионов ΔG_f° : так, в водных растворах $\Delta G_f^\circ = -576$ (Eu^{3+}), -603 (Am^{3+}) и -594 кДж·моль⁻¹ (Cm^{3+}).¹²⁵ При образовании комплексов с криптандами и коронандами в водных растворах Am^{3+} и Cm^{3+} не будут восстанавливаться, в отличие от Eu^{3+} . В то же

время ионы тяжелых актинидов (Cf^{3+} , Es^{3+} , Fm^{3+} подобно Sm^{3+} , а Md^{3+} подобно Eu^{3+}) должны восстанавливаться до двухвалентного состояния. Привлекательность использования криптанов и коронандов для разделения перечисленных элементов состоит в использовании доступных растворителей и экологически чистых экстрагентов, которые не приводят к образованию третьей фазы в отличие от классических фосфорсодержащих экстрагентов.

5. Комплексообразование с предорганизованными лигандами

Термодинамические характеристики — изменение свободной энергии и энтальпии при образовании комплексов $[\text{Ln}(\text{Cr221})]^{3+}$ в MeCN и ПК — были измерены¹⁶¹ соответственно для Ln = La, Pr, Nd, Er и для Ln = La, Pr, Nd. Лиганд является жестким и высоко предорганизованным, а оба растворителя относятся к классу несольватирующих. Можно предположить, что значения $\Delta G^\circ[\text{Ln}(\text{Cr221})]^{3+}$, $\Delta H^\circ[\text{Ln}(\text{Cr221})]^{3+}$ и $\Delta S^\circ[\text{Ln}(\text{Cr221})]^{3+}$ контролируются размерным эффектом. Имеются экспериментальные значения ΔG° и ΔH° для семи лантанидов, линейно зависящие от ионных радиусов катионов (КЧ 9) с корреляционным фактором 0.99. Это позволяет оценить $\Delta G^\circ[\text{Ln}(\text{Cr221})]^{3+}$, $\Delta H^\circ[\text{Ln}(\text{Cr221})]^{3+}$, $T\Delta S^\circ[\text{Ln}(\text{Cr221})]^{3+}$ для Ce, Sm, Eu, Gd, Tb, Tm, Yb, Lu в MeCN и ПК. Таким образом, в случае МК $[\text{Ln}(\text{Cr221})]^{3+}$ мы располагаем значениями $\Delta G^\circ[\text{Ln}(\text{Cr221})]^{3+}$ для всех лантанидов в MeOH, MeCN и ПК, а значениями $\Delta H^\circ[\text{Ln}(\text{Cr221})]^{3+}$ и $T\Delta S^\circ[\text{Ln}(\text{Cr221})]^{3+}$ — в MeCN и ПК.

При комплексообразовании Ln^{3+} в MeCN с O- и N-донорными лигандами изменения энтропии, и энтальпии отрицательны,^{128, 156} поэтому не является неожиданным, что $\Delta S^\circ[\text{Ln}(\text{Cr221})]^{3+} < 0$ и $\Delta H^\circ[\text{Ln}(\text{Cr221})]^{3+} < 0$ при образовании $[\text{Ln}(\text{Cr221})]^{3+}$ в MeCN (рис. 3). Но трудно объяснить, почему при комплексообразовании в ПК ΔS° меняет знак: для легких лантанидов $\Delta S^\circ > 0$ (La–Nd), в середине ряда $\Delta S^\circ \approx 0$ (Eu, Gd), во второй половине ряда $\Delta S^\circ < 0$ (Tb–Lu). Подобное изменение знака энтропии в химии комплексных соединений встречается редко и его связывают с изменением состава комплексов или конформации лигандов.¹⁵⁶ Что касается комплексообразования Ln^{3+} с Cr221 в других растворителях (H₂O или MeOH), можно предположить, что значения $\Delta S^\circ[\text{Ln}(\text{Cr221})]^{3+}$ будут положительны и вклад энтропии в изменение свободной энергии комплексообразования будет доминировать над вкладом энтальпии.

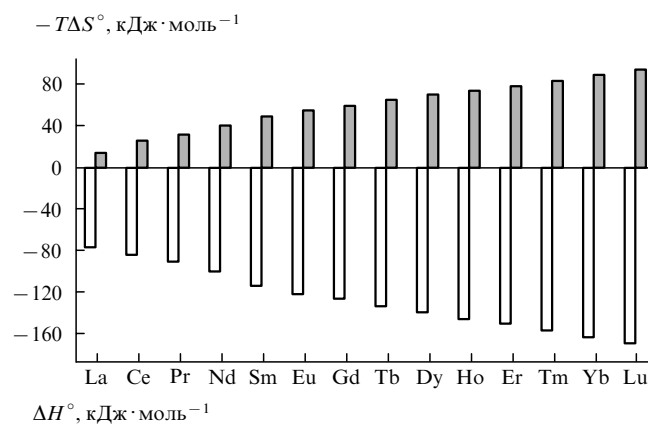


Рис. 3. Изменение энтальпии и энтропии при образовании криптатов $[\text{Ln}(\text{Cr221})]^{3+}$ в MeCN.

6. Макроциклический эффект

При изучении МК принято оценивать макроциклический эффект, сравнивая термодинамические свойства МК и его ациклического аналога, однако последний не так просто подобрать.¹⁵⁶ Мы выбрали для сравнения комплексы лантанидов с высоко предорганизованным макроциклическим лигандом Cr221, синтезированные в MeCN и MeOH, и с непредорганизованным лигандом edta в H₂O. Оба лиганда имеют по шесть координирующих атомов (2 N + 4 O). Наличие одних и тех же донорных атомов приводит к простым линейным соотношениям для значений свободной энергии комплексообразования $\Delta G^\circ_{\text{Cr221}}(\text{MeCN})$, $\Delta G^\circ_{\text{Cr221}}(\text{MeOH})$ (см.¹⁰¹) и $\Delta G^\circ_{\text{edta}}(\text{H}_2\text{O})$ (см.¹⁵⁶) (все величины в кДж·моль⁻¹):

$$\Delta G^\circ_{\text{edta}}(\text{H}_2\text{O}) = \Delta G^\circ_{\text{Cr221}}(\text{MeCN}) - 23.5, \quad (1)$$

$$\Delta G^\circ_{\text{edta}}(\text{H}_2\text{O}) = 0.985 \Delta G^\circ_{\text{Cr221}}(\text{MeOH}) - 36.5. \quad (2)$$

Однако закономерности в изменении $\Delta H^\circ_{\text{Cr221}}(\text{MeCN})$ и $\Delta H^\circ_{\text{edta}}(\text{H}_2\text{O})$, а также $T\Delta S^\circ_{\text{Cr221}}(\text{MeCN})$ и $T\Delta S^\circ_{\text{edta}}(\text{H}_2\text{O})$ разные. Изменение КЧ в лантанидных комплексах с edta (КЧ 10 для La–Nd, 9.5 для Sm и Gd, 9 для Tb–Lu)¹⁰² обуславливает немонотонное изменение энтропии вдоль ряда и, как следствие этого, немонотонное изменение энтальпии (рис. 4). И $\Delta H^\circ_{\text{Cr221}}(\text{MeCN})$, и $T\Delta S^\circ_{\text{Cr221}}(\text{MeCN})$ меняются монотонно вдоль ряда лантанидов. Это следствие высокой предорганизации лиганда, а также влияния несольватирующего растворителя. Пока экспериментальных значений $\Delta H^\circ_{\text{Cr221}}(\text{MeOH})$ и $\Delta H^\circ_{\text{Cr221}}(\text{H}_2\text{O})$ нет, трудно делать выводы о природе (энтальпийной или энтропийной) макроциклического эффекта. Ясно, что степень предорганизации лиганда зависит от растворителя. На качественном уровне можно отметить, что если термодинамический эффект предорганизации лиганда в сольватирующих растворителях велик, он может маскировать немонотонное изменение энтропии и энтальпии вдоль ряда лантанидов.

Для предсказания макроциклического эффекта важно, что в уравнениях (1) и (2) коэффициент при $\Delta G^\circ_{\text{Cr221}} \sim 1$. Следовательно, величину макроциклического эффекта вдоль ряда лантанидов можно оценить, используя известные значения ΔG° для соответствующих лигандов с теми же числом и природой донорных атомов, как в макроцикле, например нитрилотриацетата (1 N + 3 O), этилендиаминтетраацетата (2 N + 4 O), этилентриаминпентаацетата (3 N + 5 O) и др.

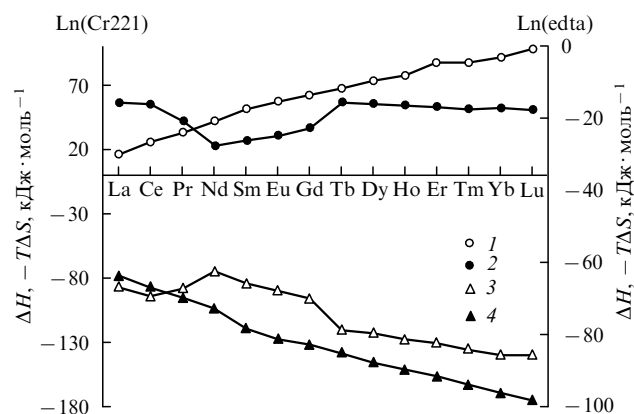


Рис. 4. Изменение энтропии (1, 3) и энтальпии (2, 4) при образовании комплексов Ln(edta) в H₂O (2, 3) и Ln(Cr221) в MeCN (1, 4).

7. Каликсарены и краун-эфир

а. Взаимодействие каликсаренов с акваионами лантанидов

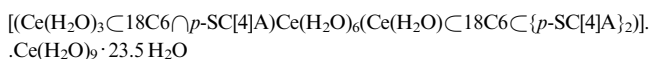
Водорастворимые каликсарены рассматриваются как перспективные лиганды для синтеза МК.¹⁶³ *n*-Сульфonatoкаликс[4]арены (*p*-SC[4]A) образуют СМА с разнообразными гостевыми молекулами как в растворе, так и в твердом состоянии. Синтезированы двумерные связанные водородными связями СМП с Ln^{3+} : $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}][p\text{-SC[4]A}]$ (Ln = Gd, Tb, Tm). В двумерном СМП каждый акваион соединен водородными связями с четырьмя ближайшими сульфонатными группами *p*-SC[4]A, формируя бесконечную структуру. Например, в комплексе Tb с каждым ион $[\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ образует восемь водородных связей с расстояниями $R(\text{O} \cdots \text{O}) = 2.741 \text{ \AA}$ и энергией $\Sigma D_0(\text{O} \cdots \text{O}) = 8 \cdot 12.98 = 103.8 \text{ кДж·моль}^{-1}$.

В работах^{43,60} изменение энтальпии и энтропии при образовании связей $\text{O} \cdots \text{O}$ дано примерно одинаковым, т.е. $\Delta H^\circ/T\Delta S^\circ \approx 1.0$. С учетом приведенного значения $\Sigma D_0(\text{O} \cdots \text{O})$ изменение ΔS° при образовании водородных связей каждого акваиона с четырьмя сульфонатными группами составляет $\Delta S^\circ(\text{O} \cdots \text{O}) = 174 \pm 40 \text{ Дж·моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Стандартная энтропия образования акваионов отрицательна:¹¹¹ $\Delta S^\circ_f(\text{Ln}^{3+}_{\text{aq}}) = -219, -224$ и $-236 \text{ Дж·моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ для Ln = Gd, Tb и Tm соответственно,¹²⁵ следовательно, $\Delta S^\circ_f(\text{Ln}^{3+}_{\text{aq}})$ при связывании $\text{Ln}^{3+}_{\text{aq}}$ с *p*-SC[4]A в значительной степени компенсируется величиной $\Delta S^\circ(\text{O} \cdots \text{O})$.

Принципиальным является вопрос о соотношении энергий координационных и водородных связей в СМА $[\text{Ln}^{3+} \text{—} \text{каликсарен}]$, а также об их изменении вдоль ряда лантанидов. Структурные данные для решения такой задачи появились недавно:¹⁶⁴ для комплексов $[\text{LnL}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3$ (Ln = Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu; L — 2,6-бис(2-пиридил)-4-амино-1,3,5-триазин) были измерены длины координационных связей $R(\text{Ln} \cdots \text{O})$ и водородных связей $R(\text{O} \cdots \text{O})$. На основе около 200 измеренных¹⁶⁴ значений $R(\text{Ln} \cdots \text{O})$ и $R(\text{O} \cdots \text{O})$ было установлено,^{30,31} что чем больше $R(\text{Ln} \cdots \text{O})$, тем меньше $R(\text{O} \cdots \text{O})$. Следовательно, взаимодействие $\text{Ln}^{3+}_{\text{aq}}$ с *p*-SC[4]A сопровождается уменьшением $R(\text{Ln} \cdots \text{O})$ и увеличением $R(\text{O} \cdots \text{O})$ при переходе от легких лантанидов к тяжелым. Энергия межмолекулярных водородных связей $\text{Ln}^{3+}_{\text{aq}}$ —каликсарен уменьшается к концу ряда, тогда как энергия координационных связей увеличивается.

б. Краун-эфир и криптанды как гостевые молекулы в каликсаренах: инкапсулирование по типу «матрешки»

На основе структурно-конформационного анализа изучена структурная реорганизация краун-эфиров, которая происходит при взаимодействии краун-эфира 18C6 с *p*-SC[4]A и $\text{Ln}^{3+}_{\text{aq}}$. Образующийся в случае Ce СМА сложной структуры можно представить¹⁶³ следующей формулой (знак $\subset$ обозначает включение, знак $\cap$ указывает на расположение молекулы краун-эфира над чашей каликсарена):



Частично гидратированный ион Ce(1) включен в цикл 18C6, образуя шесть связей $\text{Ce} \cdots \text{O}(18\text{C6})$, три связи $\text{Ce} \cdots \text{O}(\text{H}_2\text{O})$ и одну связь $\text{Ce} \cdots \text{O}(p\text{-SC[4]A})$. Ион Ce(2) тоже включен в цикл 18C6; поразительно, что $(\text{Ce}(2) + 18\text{C6})$ инкапсулированы двумя лигандами *p*-SC[4]A. Этвуд называет¹⁶³ такое инкапсулирование «матрешкой». Одна молекула 18C6 — хозяин для гостевого иона Ce(1), но $(\text{Ce}(2) + \text{другой } 18\text{C6})$ сами служат гостем для двух молекул *p*-SC[4]A. Ион Ce(3)

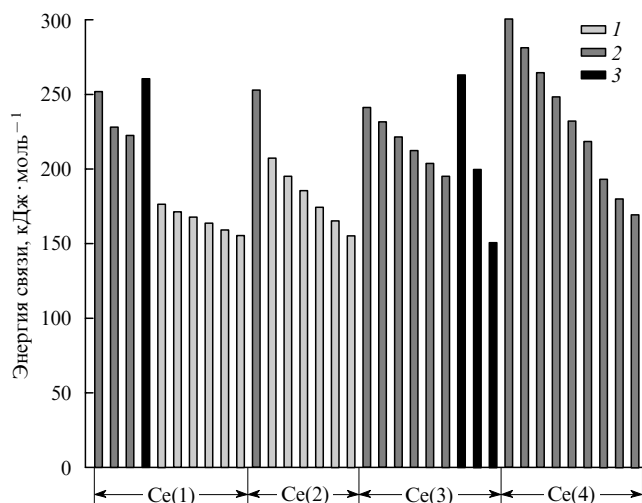


Рис. 5. Энергии связей $\text{Ce}^{3+}-\text{O}$ с краун-эфиром (1), водой (2) и *n*-сульфатокаликс[4]ареном (3).

связан с двумя сульфатными группами от двух лигандов *p*-SC[4]A, тогда как ион Ce(4) полностью гидратирован, координационных связей с макроциклическими лигандами не образует, а участвует только в формировании водородных связей. Энергетический спектр данного СМА достаточно сложен (рис. 5): связи Ce(1)–O(18C6) менее прочные, чем Ce(1)–O(H₂O); инкапсулирование (Ce(2) + 18C6) в два *p*-SC[4]A упрочняет все связи во внутренней «кукле»; она как бы сжимается внешней. Модифицирование всех связей весьма существенно; например, гидратированный ион $\text{Ce(4)(H}_2\text{O)}_9^{3+}$ в СМА так искажен вследствие образования водородных связей, что $R(\text{Ce}-\text{OH}_2)$ меняется в интервале от 2.352 до 2.674 Å. Этот катион не похож на рассматриваемый в традиционной химии лантанидов гидратированный катион с почти правильной трехшпичной тригонально-призматической координацией.

В заключение этого раздела отметим, что химия систем гость–хозяин на основе каликсаренов, краун-эфиров и криптанов представляет новый раздел CMX; самое поразительное — это новый тип инкапсулирования по типу «матрешки».

VI. Заключение

Синтез и изучение супрамолекулярных ансамблей, в состав которых входят ионы переходных d- и f-элементов, — это относительно новая и быстро развивающаяся область CMX. Такие СМА привлекают особое внимание исследователей благодаря целому ряду уникальных свойств, что делает возможным в перспективе их широкое практическое применение.

Одним из достижений супрамолекулярной химии стал синтез квазиодномерных полимерных структур, которые прежде рассматривались лишь как теоретические модельные объекты. В настоящее время получен ряд подобных СМП, в которых отдельные двухядерные металлосодержащие блоки связаны координационными или водородными связями. Необходимым (но не достаточным) условием формирования СМП является отсутствие аксиальных лигандов в исходном комплексе. Образование СМП или дискретного агрегата (например, димера) определяется электронной структурой металла и лигандов. В зависимости от геометрии связующих лигандов можно получить СМП в разных конформациях (линейной, зигзагообразной и др.).

Супрамолекулярные циклы представляют, вероятно, наиболее многочисленный класс СМА. Варьирование металлосодержащих фрагментов и соединяющих их дитопных лигандов позволяет получать СМЦ разнообразных размеров и геометрии. В настоящее время разработаны систематические подходы к их синтезу, что дает возможность целенаправленно создавать структуры с определенными параметрами.

Известно несколько механизмов самоорганизации структурных блоков в СМЦ; из них наиболее детально изучен и чаще используется термодинамический механизм, при котором на всех стадиях между исходными реагентами и конечными продуктами существует равновесие и в конечном итоге образуется термодинамически наиболее устойчивый продукт. В синтезе СМЦ особенно широко применяются комплексы Pd^{2+} и Pt^{2+} , однако известно много СМЦ и с другими металлами (Cr, Mo, Cu, Au и др.).

На устойчивость СМЦ влияет целый ряд факторов, среди которых особое место занимают взаимодействия металл–металл. В некоторых случаях вероятен вклад π -стекинг-взаимодействия. Процесс самоорганизации существенно зависит от свойств растворителя.

Отличительная особенность СМЦ состоит в том, что их структура сохраняется в растворах. В результате цикл может играть роль молекулы-хозяина для небольших ионов или молекул, проявляя при этом высокую селективность. Это свойство вызывает особый интерес исследователей, тем более что размеры СМЦ можно варьировать, подбирая соответствующие лиганды.

Наиболее изучены трех- и четырехчленные СМЦ, однако известны примеры пяти-, шести-, восьмичленных и даже более крупных циклов.

Успехи в области синтеза и практического применения макроциклических комплексов щелочных и щелочноземельных металлов стимулировали развитие аналогичных исследований для лантанидов и актинидов. В качестве макроциклических лигандов используются краун- и азокраун-эфиры, криптанды, каликсарены и др. Особый интерес представляет изучение изменения устойчивости МК вдоль рядов лантанидов и актинидов. Установление соответствующих закономерностей с учетом электронных характеристик ионов металлов и влияния растворителя откроет путь к разработке эффективного способа разделения трудноразделимых ионов Ln^{3+} и An^{3+} . Для этой же цели могут быть использованы различия в значениях потенциалов восстановления $E^\circ(3+/2+)$, которые коррелируют с величиной энергии переноса заряда $\Delta E[2p(\text{O}) \rightarrow 4f(\text{Ln}^{3+})]$.

Таким образом, к настоящему времени накоплен большой объем экспериментальных данных по синтезу самых разнообразных СМА. На следующем этапе необходимо более глубокое изучение механизмов их формирования, базирующееся на методах и концепциях химической термодинамики, кинетики, теоретической и квантовой химии.^{22, 165}

Литература

1. J.-M. Lehn, A. Rigault, J. Siegel, J. Harrowfield, B. Chevrier, D. Moras. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **84**, 2565 (1987)
2. Ж.-М. Лен. *Супрамолекулярная химия*. Наука, Новосибирск, 1998
3. P. Tecilla, R. P. Dixon, G. Slobodkin, D. S. Alavi, D. H. Waldeck, A. D. Hamilton. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 9408 (1990)
4. G. M. Whitesides, J. P. Mathias, C. T. Seto. *Science*, **254**, 1312 (1991)
5. D. C. Sherrington, K. A. Taskinen. *Chem. Soc. Rev.*, **30**, 83 (2001)
6. O. Mamula, A. von Zelewsky. *Coord. Chem. Rev.*, **242**, 87 (2003)
7. А.Ю. Цивадзе. *Успехи химии*, **73**, 6 (2004)
8. S. Leininger, B. Olenyuk, P. J. Stang. *Chem. Rev.*, **100**, 853 (2000)
9. M. Fujita. *Chem. Soc. Rev.*, **27**, 417 (1998)

10. G.R.Newkome, E.He, C.N.Moorefield. *Chem. Rev.*, **99**, 1689 (1999)
11. A.W.Bosman, H.M.Janssen, E.W.Meijer. *Chem. Rev.*, **99**, 1665 (1999)
12. T.Jørgensen, T.K.Hansen, J.Becher. *Chem. Soc. Rev.*, **23**, 41 (1994)
13. M.-J.Blanco, M.C.Jiménez, J.-C.Chambron, V.Heitz, M.Linke, J.-P.Sauvage. *Chem. Soc. Rev.*, **28**, 293 (1999)
14. C.J.Jones. *Chem. Soc. Rev.*, **27**, 289 (1998)
15. А.Ю.Цивадзе. *Журн. неорг. химии*, **48**, 81 (2003)
16. M.Irie. *Chem. Rev.*, **100**, 1685 (2000)
17. F.Barigelletti, L.Flamigni. *Chem. Soc. Rev.*, **29**, 1 (2000)
18. J.Rebek Jr. *Chem. Soc. Rev.*, **25**, 255 (1996)
19. R.J.M.Nolte. *Chem. Soc. Rev.*, **23**, 11 (1994)
20. F.Diederich, M.Gómez-López. *Chem. Soc. Rev.*, **28**, 263 (1999)
21. C.A.Bignozzi, R.Argazzi, C.J.Kleverlaan. *Chem. Soc. Rev.*, **29**, 87 (2000)
22. А.Ю.Цивадзе, Г.В.Ионова, В.К.Михалко, Ю.Н.Кострубов. В кн. *Тезисы Международной конференции «Физико-химические основы новейших технологий XXI века»*. Москва, 2005. С. 23
23. C.N.Ramachandra, G.U.Kulkarni, P.J.Thomas, P.P.Edwards. *Chem. Soc. Rev.*, **29**, 27 (2000)
24. S.Matile. *Chem. Soc. Rev.*, **30**, 158 (2001)
25. *Comprehensive Supramolecular Chemistry. Vol. 9.* (Ed. J.-P.Sauvage). Pergamon Press, Oxford, 1996
26. *Hard and Soft Acids and Bases.* (Ed. R.G.Pearson). Dowden, Hutchinsonson and Ross, Stroudsburg, PA, 1973
27. J.-C.G.Bünzli, C.Piquet. *Chem. Rev.*, **102**, 1897 (2002)
28. J.L.Sessler, A.E.Vivian, D.Seidel. *Coord. Chem. Rev.*, **216–217**, 411 (2001)
29. G.Ionova, J.C.Krupa, I.Gerard, R.Guillaumont. *New J. Chem.*, **19**, 677 (1995)
30. G.Ionova, S.Ionov, C.Rabbe, C.Hill, C.Madic, R.Guillaumont, G.Modolo, J.C.Krupa. *New J. Chem.*, **25**, 491 (2001)
31. G.Ionova, D.Guillaumont, R.Guillaumont, S.Ionov, C.Madic. In *International Conference «Sciences for the Future Nuclear Fuel Cycles»*. Atlanta, 2004. P. 87
32. G.Ionova, R.Guillaumont, S.Ionov, C.Madic, M.J.Hudson. *J. Alloys Compd.*, **275–277**, 785 (1998)
33. С.П.Ионов, Н.Т.Кузнецов. *Журн. неорг. химии*, **48**, 97 (2003)
34. С.П.Ионов, Н.Т.Кузнецов. *Рос. хим. журн.*, **44** (4), 5 (2000)
35. Г.В.Ионова. *Успехи химии*, **71**, 461 (2002)
36. Г.В.Ионова, В.К.Михалко, Г.А.Герасимова, Ю.Н.Кострубов, Н.И.Сураева. *Коорд. химия*, **30**, 377 (2004)
37. G.Ionova, S.Ionov, C.Rabbe, C.Hill, C.Madic, R.Guillaumont, J.-C.Krupa. *Solv. Extraction Ion Exchange*, **19**, 391 (2001)
38. G.Ionova, C.Rabbe, R.Guillaumont, S.Ionov, C.Madic, J.-C.Krupa, D.Guillauneux. *New J. Chem.*, **26**, 234, (2002)
39. G.F.Swiegers, T.J.Malefeste. *Chem. Rev.*, **100**, 3483 (2000)
40. P.F.H.Schwab, M.D.Levin, J.Michl. *Chem. Rev.*, **99**, 1863 (1999)
41. C.B.Aakeröy, K.R.Seddon. *Chem. Soc. Rev.*, **22**, 397 (1993)
42. L.M.Greig, D.Philp. *Chem. Soc. Rev.*, **30**, 287 (2001)
43. *The Hydrogen Bond. Recent Developments in Theory and Experiments. Vols I–III.* (Eds P.Schuster, G.Zundel, C.Sandorfy). North-Holland, Amsterdam, 1976
44. *Host Guest Complex Chemistry Macrocycles. Synthesis, Structures, Applications.* (Eds F.Vogtle, E.Weber). Springer-Verlag, Berlin; New York, 1985
45. S.C.Zimmermann, F.Zeng, D.E.C.Reichert, S.V.Kolotuchin. *Science*, **271**, 1095 (1996)
46. G.Ionova, R.Guillaumont, C.Hill, C.Rabbe, S.Ionov, M.-C.Charbonnel, D.Guillaumont, C.Madic. In *Proceedings of the International Conference «Modelling Chemical Reactions»*. Nancy, France, 2003. P. 14
47. J.K.Bera, T.-T.Vo, R.A.Walton, K.R.Dunbar. *Polyhedron*, **22**, 3009 (2003)
48. М.А.Порай-Кошиц, Т.С.Ходашева, А.С.Анцишкина. В кн. *Кристаллохимия. Т. 7. (Итоги науки и техники)*. Изд-во ВИНТИ, Москва, 1971. С. 1
49. Ф.А.Коттон, Р.Уолтон. *Кратные связи металл–металл*. Мир, Москва, 1985
50. D.S.Lawrence, T.Jiang, M.Levett. *Chem. Rev.*, **95**, 2229 (1995)
51. F.A.Cotton, C.Lin, C.A.Murillo. *Acc. Chem. Res.*, **34**, 759 (2001)
52. J.K.Bera, B.W.Smucker, R.A.Walton, K.R.Dunbar. *Chem. Commun.*, 2562 (2001)
53. Ф.А.Коттон, Дж.Уилкинсон. *Современная неорганическая химия. Т. 3*. Мир, Москва, 1969
54. C.Moore. *Atomic Energy Levels. Vols 1–3*. National Bureau of Standards, Washington, DC, 1952–1955
55. J.M.Ziman. *Models of Disorder. The Theoretical Physics of Homogenously Disordered Systems*. Cambridge University Press, London, 1979
56. К.С.Краснов, Н.В.Филипенко, В.А.Бобкова. *Молекулярные постоянные неорганических соединений*. (Под ред. К.С.Краснова). Химия, Ленинград, 1979
57. D.Braga, L.Maini, F.Grepioni, C.Elschenbroich, F.Paganelli, O.Shiemann. *Organometallics*, **20**, 1875 (2001)
58. C.B.Aakeröy, A.M.Beatty, D.S.Leinen, K.R.Lorimer. *Chem. Commun.*, 935 (2000)
59. G.E.Shulz, R.H.Shirmer. *Principles of Protein Structures*. (Ed. C.Cantor). Springer-Verlag, New York; Berlin, 1979
60. М.В.Волькенштейн. *Молекулярная биофизика*. Наука, Москва, 1975
61. L.Pauling, R.B.Corey, H.R.Branson. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **37**, 205 (1951)
62. Г.И.Тищенко. В кн. *Кристаллохимия. Т. 13. (Итоги науки и техники)*. Изд-во ВИНТИ, Москва, 1979. С. 189
63. Дж.Пиментел, О.Мак-Келлан. *Водородная связь*. Мир, Москва, 1964
64. *Intermolecular Forces. Introduction to Modern Methods and Results.* (Eds P.L.Huyskens, W.A.Luck, T.Zeegers-Huyskens). Springer-Verlag, Berlin, 1991
65. *Водородная связь*. (Под ред. Н.Д.Соколова, В.М.Чулановского). Наука, Москва, 1964
66. С.П.Ионов, Н.Т.Кузнецов. *Коорд. химия*, **26**, 563 (2000)
67. Г.В.Ионова. *Успехи химии*, **59**, 66 (1990)
68. J.Melman, T.J.Emge, J.G.Brennan. *Inorg. Chem.*, **40**, 1078 (2001)
69. Г.В.Ионова. *Журн. неорг. химии*, **47**, 601 (2002)
70. Г.В.Ионова. *Коорд. химия*, **28**, 254 (2002)
71. J.S.Lindsey. *New J. Chem.*, **15**, 153 (1991)
72. J.C.Chambron, C.O.Dietrich-Buchecker, J.P.Sauvage. In *Comprehensive Supramolecular Chemistry. Vol. 9. Ch. 2*. Elsevier, London, 1996
73. C.O.Dietrich-Buchecker, J.P.Sauvage. *Chem. Rev.*, **87**, 795 (1987)
74. J.P.Sauvage. *Acc. Chem. Res.*, **23**, 319 (1990)
75. L.J.Charbonnière, M.-F.Gilet, K.Bernauer, A.F.Williams. *Chem. Commun.*, 39 (1996)
76. Ч.Пул, Ф.Оуэнс. *Мир материалов и технологий. Нанотехнологии*. Техносфера, Москва, 2004
77. М.А.Порай-Кошиц, Г.А.Кукина. В кн. *Кристаллохимия. Т. 9. (Итоги науки и техники)*. Изд-во ВИНТИ, Москва, 1974. С. 1
78. P.N.W.Baxter, J.-M.Lehn, D.Fenske. *Chem. – Eur. J.*, **5**, 102 (1999)
79. P.N.W.Baxter, J.-M.Lehn, B.O.Kneisel, G.Baum, D.Fenske. *Chem. – Eur. J.*, **5**, 1132 (1999)
80. D.L.Caulder, K.N.Raymond. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1185 (1999)
81. M.Stricklen, J.Verkaide. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 2494 (1983)
82. M.Fujita, K.Ogura. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 1471 (1996)
83. C.M.Drain, J.-M.Lehn. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2313 (1994)
84. A.W.Maverick, F.E.Klavetter. *Inorg. Chem.*, **23**, 4129 (1984)
85. C.M.Hartshorn, P.J.Steel. *Inorg. Chem.*, **35**, 6902 (1996)
86. S.C.Davies, A.-K.Duhme, D.L.Hughes. *Inorg. Chem.*, **37**, 5380 (1998)
87. M.J.Hannon, C.L.Painting, W.Errington. *Chem. Commun.*, 307 (1997)
88. M.A.Houghton, A.Bilyk, M.M.Harding, P.Turner, T.W.Hambley. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2725 (1997)
89. D.L.Caulder, K.N.Raymond. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **36**, 1440 (1997)

90. K.-S.Jeong, Y.L.Cho, J.U.Song, H.-Y.Chang, M.-G.Choi. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 10982 (1998)
91. M.Fujita, S.Nagao, K.Ogura. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 1649 (1995)
92. M.Fujita. *Acc. Chem. Res.*, **32**, 53 (1999)
93. M.Fujita, F.Ibukuro, H.Seki, O.Kamo, M.Imanari, K.Ogura. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 899 (1996)
94. M.Fujita, M.Aoyagi, F.Ibukuro, K.Ogura, K.Yamaguchi. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 611 (1998)
95. R.Schneider, M.W.Hosseini, J.-M.Planeix, A.de Cian, J.Fischer. *Chem. Commun.*, 1625 (1998)
96. M.C.Lagunas, R.A.Gossage, W.J.J.Smeets, A.L.Spek, G.van Koten. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **163** (1998)
97. E.J.Enemark, T.D.P.Stack. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **37**, 932 (1998)
98. P.N.Baxter, J.-M.Lehn, A.De Cian, J.Fischer. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **32**, 69 (1993)
99. T.Beissel, R.E.Powers, K.N.Raymond. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35**, 1084 (1996)
100. N.M.Shavaleev, S.J.A.Pope, Z.R.Bell, S.Faukner, M.D.Ward. *Dalton Trans.*, 808 (2003)
101. F.David, V.Vokhmin, G.Ionova. *J. Mol. Liq.*, **90**, 45 (2001)
102. Г.В.Ионова, Ш.Мадик, Р.Гийомон. *Коорд. химия*, **27**, 471 (2001)
103. J.Hamacek, S.Blanc, M.Elhabiri, E.Leize, A.Van Dorsselaer, C.Piquet, A.-M.Albrecht-Gary. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 1541 (2003)
104. D.Imhof, L.M.Venanzi. *Chem. Soc. Rev.*, **23**, 185 (1994)
105. С.П.Губин. *Успехи химии*, **54**, 529 (1985)
106. Ю.Л.Словохотов, Ю.Т.Стручков. *Успехи химии*, **54**, 556 (1985)
107. Г.П.Костикова, Д.В.Корольков. *Успехи химии*, **54**, 591 (1985)
108. В.И.Спицын, А.Ф.Кузина, А.А.Облова, С.В.Крючков. *Успехи химии*, **54**, 619 (1985)
109. Н.К.Еременко, Е.Г.Медников, С.С.Курасов. *Успехи химии*, **54**, 637 (1985)
110. В.Е.Федоров, В.Е.Мищенко, В.П.Федин. *Успехи химии*, **54**, 671 (1985)
111. J.Manna, C.J.Kuehl, J.A.Whiteford, P.J.Stang, D.C.Muddiman, S.A.Hofstadler. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 11611 (1997)
112. S.-W.Lai, K.-K.Cheung, M.C.W.Chan, C.M.Che. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **37**, 182 (1998)
113. O.Mamula, A.von Zelewsky, G.Bernardinelli. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **37**, 290 (1998)
114. S.Rüttimann, G.Bernardinelli, A.F.Williams. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **32**, 392 (1993)
115. R.F.Carina, A.F.Williams, G.Bernardinelli. *J. Organomet. Chem.*, **548**, 45 (1997)
116. A.T.Baker, J.K.Crass, M.Maniska, D.C.Craig. *Inorg. Chim. Acta*, **225**, 225 (1995)
117. J.Padilla, D.Gatteschi, P.Chaudhuri. *Inorg. Chim. Acta*, **260**, 217 (1997)
118. J.Wojaczynski, L.Latos-Grazynski, M.M.Olmstead, A.L.Balch. *Inorg. Chem.*, **36**, 4548 (1997)
119. M.Fujita, O.Sasaki, T.Mitsuhashi, T.Fujita, J.Yazaki, K.Yamaguchi, K.Ogura. *Chem. Commun.*, 1535 (1996)
120. R.-D.Schnebeck, L.Randaccio, E.Zangrando, B.Lippert. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **37**, 119 (1998)
121. *Comprehensive Inorganic Chemistry. Vols 2, 3.* (Ed. J.C.Bailar). Pergamon Press, New York, 1973
122. J.C.Jeffrey, I.Moore, M.Murray, F.G.A.Stone. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1741 (1982)
123. R.Hedinger, M.Ghisletta, K.Hegetschweiler, E.Toth, A.E.Merbach, R.Sessoli, D.Gatteschi, V.Gramlich. *Inorg. Chem.*, **37**, 6698 (1998)
124. D.Chapon, J.-P.Morel, P.Delangle, C.Gateau, J.Pécaut. *Dalton Trans.*, 2745 (2003)
125. L.Morss. In *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Vol. 18.* (Eds K.A.Gschneidner Jr., L.Eyring). North Holland, Amsterdam, 1991. P. 239
126. X.Chi, A.J.Guerin, R.A.Haycock, C.A.Hunter, L.D.Sarson. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2563 (1995)
127. X.Chi, A.J.Guerin, R.A.Haycock, C.A.Hunter, L.D.Sarson. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2567 (1995)
128. C.Piquet, J.-C.G.Bünzli. *Chem. Soc. Rev.*, **28**, 347 (1999)
129. S.C.Dixit, R.Sharan, R.N.Kappoor. *Inorg. Chim. Acta*, **158**, 109 (1989)
130. A.W.Schwabacher, J.Lee, H.Lei. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 7597 (1992)
131. R.W.Saalfank, A.Stark, K.Peters, H.G.von Schnering. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **27**, 851 (1988)
132. E.C.Constable. *Chem. Commun.*, 403 (1998)
133. C.-y.Duan, Z.-h.Liu, X.-z.You, F.Xue, T.C.W.Mak. *Chem. Commun.*, 381 (1997)
134. T.Kajiwar, T.Ito. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1773 (1994)
135. N.Matsumoto, Y.Motoda, T.Matsuo, T.Nakashima, N.Re, F.Dahan, J.-P.Tuchagues. *Inorg. Chem.*, **38**, 1165 (1999)
136. F.A.Cotton, L.M.Daniels, C.Lin, C.A.Murillo. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 4538 (1999)
137. T.Beissel, R.E.Powers, T.N.Parac, K.N.Raymond. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 4200 (1999)
138. K.Funatsu, A.Kimura, T.Imamura, Y.Sasaki. *Chem. Lett.*, 765 (1995)
139. R.Ziessel, D.Matt, L.Toupet. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2033 (1995)
140. R.P.Bonar-Law, T.D.McGrath, N.Singh, J.F.Bickley, A.Steiner. *Chem. Commun.*, 2457 (1999)
141. M.J.Hannon, C.L.Painting, W.Errington. *Chem. Commun.*, 1805 (1997)
142. S.M.Woessner, J.B.Helms, Y.Shen, B.P.Sullivan. *Inorg. Chem.*, **37**, 5406 (1998)
143. K.D.Benkstein, J.T.Hupp, C.L.Stern. *Inorg. Chem.*, **37**, 5404 (1998)
144. М.А.Порай-Кошиц, Г.А.Кукина. В кн. *Кристаллохимия. Т. 10. (Итоги науки и техники)*. Изд-во ВИНТИ, Москва, 1974
145. P.J.Stang, B.Olenyuk. *Acc. Chem. Res.*, **30**, 502 (1997)
146. P.J.Stang, D.H.Cao, S.Saito, A.M.Arif. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 6273 (1995)
147. J.Lu, T.Paliwala, S.C.Lim, C.Yu, T.Niu, A.J.Jacobson. *Inorg. Chem.*, **36**, 923 (1997)
148. B.Hasenknopf, J.-M.Lehn, B.O.Kneisel, G.Baum, D.Fenske. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35**, 1838 (1996)
149. B.Hasenknopf, J.-M.Lehn, N.Boumidien, A.Dupont-Gervais, A.van Dorsselaer, B.Kneisel, D.Fenske. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 10956 (1997)
150. D.M.P.Mingos, J.Yau, S.Menzer, D.J.Williams. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34**, 1894 (1995)
151. P.L.Jones, K.J.Byrom, J.C.Jeffery, J.A.McCleverty, M.D.Ward. *Chem. Commun.*, 1361 (1997)
152. R.W.Saalfank, A.Stark, M.Bremer, H.-U.Hummel. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **29**, 311 (1990)
153. Г.В.Ионова, В.И.Спицын. *Электронное строение актинидов*. Наука, Москва, 1986
154. Г.В.Ионова, В.И.Спицын. *Эффективные заряды в соединениях актинидов*. Наука, Москва, 1989
155. Г.В.Ионова, В.И.Спицын, В.Г.Вохмин. *Закономерности изменения свойств лантанидов и актинидов*. Наука, Москва, 1990
156. A.E.Martell, R.D.Hancock. *Metal Complexes in Metal Solution*. Plenum, New York, 1996
157. H.-J.Schneider. *Chem. Soc. Rev.*, **23**, 227 (1994)
158. D.J.Cram, T.Kaneda, R.C.Helgeson, S.B.Brown, C.B.Knobler, E.Maverick, K.N.Trueblood. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3645 (1985)
159. А.Ю.Цивадзе. *Рос. хим. журн.*, **40** (4–5), 43 (1996)
160. А.Ю.Цивадзе, В.И.Жилов, С.В.Демин. *Коорд. химия*, **22**, 143 (1996)
161. F.Arnaud-Neu. *Chem. Soc. Rev.*, **23**, 235 (1994)
162. J.-C.G.Bunzli, F.Pilloud. *Inorg. Chem.*, **28**, 2638 (1989)
163. J.L.Atwood, L.J.Barbour, S.Dalgarno, C.L.Raston, H.R.Webb. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 4351 (2002)
164. M.G.B.Drew, M.J.Hudson, P.B.Iveson, C.Madic, M.L.Russel. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2711 (2000)
165. A.Yu.Tsivadze, G.V.Ionova, V.K.Mikhalko, Yu.N.Kostrubov. In *Proceedings of International Summer School «Supramolecular Systems in Chemistry and Biology»*. Tuapse, 2006. P. 42

THERMODYNAMICS AND MECHANISMS OF FORMATION OF SUPRAMOLECULES AND SUPRAMOLECULAR ASSEMBLIES OF s-, p-, d- AND f-ELEMENTS: PROBLEMS AND PROSPECTS**A.Yu.Tsivadze, G.V.Ionova, V.K.Mikhalko, Yu.N.Kostrubov***A.N.Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences
31, Leninsky prosp., 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(495)952–5308*

The experimental results concerning the mechanism and thermodynamics of formation of three classes of supramolecular systems, namely, polymers, discrete ring nanostructures and macrocyclic complexes (with crown ethers, cryptands, *etc.*) are surveyed. The thermodynamic factors, in particular, the bond energy between the «building» blocks, determining the stability of supramolecular assemblies are analysed. The energy contributions from the metal–ligand and metal–metal interactions and hydrogen bonds to the thermodynamics and mechanism of self-assembly are compared. The principles of design of new polynuclear assemblies of s-, p-, d-, and f-elements are considered.

Bibliography — 165 references.

Received 2nd February 2006